



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Elayne Andrade Araújo

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA
LIMPEZA E INVERSÃO DA MOLHABILIDADE EM POÇOS DE
PETRÓLEO**

João Pessoa/PB

Setembro/2017

Elayne Andrade Araújo

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA
LIMPEZA E INVERSÃO DA MOLHABILIDADE EM POÇOS DE
PETRÓLEO**

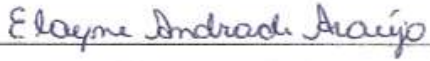
Este trabalho corresponde ao trabalho final de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo


João Pessoa/PB

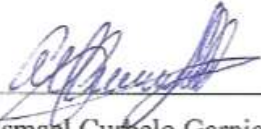
Setembro/2017


Araújo, Elayne Andrade – Desenvolvimento de Sistemas Microemulsionados para Limpeza e Inversão da Molhabilidade em Poços de Petróleo. Trabalho Final de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil.


Elayne Andrade Araújo

Trabalho final de curso apresentado em 22 de setembro de 2017.


Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo - UFPB
(Orientadora)


Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica - UFPB
(Membro Interno)


Ms. Glauco Soares Braga – UFPB
(Membro Interno)

A659d Araújo, Elayne Andrade

Desenvolvimento de sistemas microemulsionados para limpeza e inversão da molhabilidade em poços de petróleo./ Elayne Andrade Araújo. – João Pessoa, 2017.

59f. il.:

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabíola Dias da Silva Curbelo

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Tensoativo não-iônico 2. Microemulsão 3. Colchão lavador
4. Remoção de fluidos de perfuração 5. Inversão da molhabilidade.

I. Título

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Benival de Araújo e Célia Izidoro, e ao meu irmão, Edson de Andrade, pela confiança, pelo incentivo e por sempre estarem ao meu lado.

Agradecimentos

Agradeço à Deus por ter me dado coragem de enfrentar todas as dificuldades apresentadas ao longo desta etapa.

Agradeço aos meus pais, Benival e Célia, pela ajuda nos momentos mais difíceis, pelo amor, pelo carinho e principalmente, pela paciência comigo. Ao meu irmão, Edson, que sempre esteve ao meu lado torcendo, me incentivando e me fazendo acreditar que tudo é possível, basta correr atrás.

Aos meus professores Fabíola Dias, Alfredo Garnica e Glauco Soares pela ajuda, pelo carinho e por toda atenção ao longo da minha vida acadêmica. Agradeço em especial à minha professora/amiga/orientadora Fabíola Dias, pela oportunidade que me foi concedida para trabalhar no Laboratório de Petróleo, pela amizade, pelo incentivo, por acreditar em mim, sou e serei eternamente grata.

Aos meus amigos da turma Romário Ewerton, Priscylla Ventura, Willyan Costa e Natane Tavares, por terem me aguentado durante toda a esta jornada. Em especial, a minha amiga Natane, que sempre esteve comigo nos melhores e piores momentos do curso, tentando me ajudar, me apoiando, me dando conselhos, ou seja, sendo minha amiga.

Aos meus colegas do Laboratório Roxana Fernandes, Renata Magalhães, Evanice Medeiros, Rayanne Mâcedo, Mariana Martins, Victoria Mochizuki, Italo Xavier, Amanda Brito, por tornar o ambiente de trabalho cada vez mais divertido. Em especial a Roxana Fernandes, por sempre me apoiar, acreditar no meu potencial e me ajudar sempre que necessário.

Aos meus amigos de infância Rodolfo Alves, Demetrius Cavalcante, Luiz Eduardo e Mateus soares, pelo apoio, pela amizade e pelo carinho.

Agradeço a todos os meus parentes e vizinhos que acreditaram na realização deste sonho.

Ao professor Júlio Cezar, por ceder gentilmente reagentes para o desenvolvimento desta pesquisa e por disponibilizar o Laboratório de Cimentos – LABCIM/UFRN para realização de experimentos.

À UFPB, pelo apoio financeiro e pela estrutura física necessária para a pesquisa.

RESUMO

Uma das formas de realizar a etapa de perfuração, é com a utilização de fluidos de perfuração não aquosos (O/SBM). Posteriormente, na operação de cimentação, é necessário que todo o fluido presente na parede do poço seja removido de forma eficiente, para proporcionar uma boa cimentação e melhorar a aderência dos sistemas cimento-revestimento e cimento-formação. Se a remoção do fluido for ineficiente, resultará em problemas como contaminação de cimento, ligação fraca entre o revestimento e a formação, migração de gás para a superfície, ocasionando uma operação de cimentação mal sucedida. Com isso, é necessário a injeção de produtos intermediários entre os fluidos de perfuração e da pasta de cimento, chamados de colchão lavador e espaçador, que têm por finalidade, inverter a molhabilidade e remover a lama das paredes do poço. Baseado nisto, estão sendo estudados a utilização de sistemas microemulsionados como colchões lavadores, devido à alta afinidade do produto com os fluidos de perfuração e da pasta de cimento. Assim, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de sistemas microemulsionados para serem utilizados na limpeza e inversão da molhabilidade de poços, aplicáveis na etapa que antecede a cimentação de poços de petróleo. Para isto, foram desenvolvidos dois diagramas de fases ternários com os seguintes componentes: N150 e T80, como tensoativos não iônicos; mistura de glicerina e água, como fase aquosa; e, óleo vegetal, como fase oleosa. Em seguida, foram escolhidas 2 amostras de cada sistema com as frações mássicas de 40% FO, 55% T, 5% FA e 50% FO, 45% T, 5% FA, respectivamente. Posteriormente, as microemulsões (ME) foram analisadas pelo teste da centrífuga e por tamanho de partícula. Foram realizadas também as análises reológicas, o teste de eficiência de remoção do fluido de perfuração e o teste de inversão da molhabilidade do fluido de A/O para O/A através do acompanhamento da condutividade elétrica do meio, utilizando as ME puras e diluídas. Dos resultados obtidos, observou-se que as microemulsões apresentaram estabilidade e tamanho de partícula entre 114 nm e 129,5 nm. As amostras puras comportaram-se como fluidos newtonianos em toda a faixa de temperatura, 30 °C a 70 °C. Entretanto, as amostras diluídas apresentaram-se como fluidos newtonianos apenas em temperaturas superiores à 50°C. Através do teste de remoção, foi possível concluir que todas as amostras, puras e diluídas, mostraram ser altamente eficientes na operação de remoção do fluido de perfuração (OBM), com remoção de até 100%. Por fim, apenas as amostras diluídas indicaram condutividade elétrica através da inversão da molhabilidade do fluido de perfuração de A/O para O/A. Estes produtos são de inovação e são protegidos pela patente de número BR1020170051650 (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual).

Palavras-chave: tensoativo não iônico, microemulsão, colchão lavador, remoção de fluido de perfuração, inversão da molhabilidade.

ABSTRACT

One way of accomplishing the drilling step is with the utilization of nonaqueous drilling fluid (O/SBM). Posteriorly, in cementation operation, it is necessary to efficiently remove that all fluid present in the wall of well to provide good cementation and improve the adhesion of cement-casing and cement-formation systems. If it is removed inefficiently, will result problems as a cement contamination, weak bond between the casing and the formation, migration of gas to surface, inducing unsuccessful cementation operation. With that, it is necessary the injection of intermediate products between the drilling fluid and the cement paste, known as washes and spacers, whose purpose is to revert wettability and remove mud from well walls. Based on this, the utilization of microemulsions systems as washes are being studied, due to the high affinity of the product with the drilling fluids and cement paste. Therefore, this work has the development of microemulsions systems to be used for cleaning and inversion wettability of wells as objective, applicate in stage before to the cementation of oil wells. For this, two ternary diagrams with the components were developed: N150 e T80, as surfactant nonionic; mixture of glycerin and water, as aqueous phase; and, vegetable oil, as oil phase. Then, two samples from each system with mass fractions of 40% FO, 55% T, 5% FA and 50% FO, 45% T, 5% FA were chosen, respectively. Posteriorly, the micro emulsions (ME) were characterized by the centrifuge test and particle size. Lastly, the rheology analysis were realized, removal efficiency of the drilling fluid in the beaker walls and inversion of the wettability of the A / O to O / A fluid by monitoring the electrical conductivity of the sample using the pure and diluted ME. From the obtained results, it was observed that the micro emulsions presented stability and particle size between 114 nm to 129.5 nm. The pure samples behaved as Newtonian fluids over the entire temperature range, 30 °C to 70 °C. However, the diluted samples were presented as Newtonian fluids only at temperatures above 50 °C. Through the removal test, it was possible to conclude that all the samples, pure and diluted, were highly efficient in the removal of the drilling fluid (OBM), with 100% removal. Finally, only the diluted samples indicated electrical conductivity by reversing the wettability of the A / O to O / A drilling fluid. These products are innovative and is protected by patent of number BR1020170051650 (Instituto Nacional da Propriedade Intelectual).

Keywords: nonionic surfactant, microemulsion, washes, mud removal, wettability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Finalidades dos fluidos de escoamento, lavador e espaçador.....	18
Figura 2 - Modelos estruturais das microemulsões	20
Figura 3 - Modelo esquemático de um diagrama mostrando a região de microemulsão	21
Figura 4 - Classificação dos equilíbrios de Winsor (WI e WII).....	22
Figura 5 - Classificação dos equilíbrios de Winsor (WIII)	23
Figura 6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.....	24
Figura 7 - Representação esquemática da classificação dos tensoativos.....	24
Figura 8 – Esquema da força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.....	26
Figura 9 - Classificação reológica dos fluidos.....	27
Figura 10 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos Newtonianos	28
Figura 11 – Comportamento dos fluidos sem tensão inicial	29
Figura 12 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos plásticos de Bingham.....	30
Figura 13 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos do modelo de Herschel-Bulkley	31
Figura 14 - Centrífuga MiniSpin da Eppendorf.....	36
Figura 15 – Equipamento ZetaPlus	36
Figura 16 – Equipamento Brookfield LVDVIII+Ultra acoplado a banho termostático e computador.	37
Figura 17 – Metodologia de verter o colchão lavador no béquero para o ensaio de remoção ...	38
Figura 18 – Metodologia de simulação da remoção do reboco nas paredes do poço em escala laboratorial (PROCELAB)	38
Figura 19 – A) Consistômetro atmosférico; B) Equipamento Wettability Tester.....	39
Figura 20 – Diagrama ternário referente ao sistema utilizando o T80 como tensoativo.....	40
Figura 21 – Diagrama ternário referente ao sistema utilizando N150 como tensoativo	41

Figura 22 - Amostras submetidas à diferentes rotações: A) sem agitação; B) 5000 rpm; C) 10000 rpm; D) 14500 rpm	42
Figura 23 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 1 ..	44
Figura 24 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 2 ..	44
Figura 25 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 4 ..	45
Figura 26 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 5 ..	45
Figura 27 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 1 (1:1)	46
Figura 28 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 2 (1:1)	46
Figura 29 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 4 (1:1)	46
Figura 30 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 5 (1:1)	47
Figura 31 – Eficiência de remoção do colchão 1: puro, A) início B) final; diluído, C) início D) final	48
Figura 32 – Eficiência de remoção do colchão 2: puro, A) após 24s B) final; diluído, C) início D) final	49
Figura 33 – Eficiência de remoção do colchão 4: puro, A) final; diluído, B) início C) final...	49
Figura 34 – Eficiência de remoção do colchão 5: puro, A) início B) final; diluído, C) início D) final	49
Figura 35 – Fluido de perfuração após mistura com microemulsão diluída	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre emulsões e microemulsões	20
Tabela 2 - Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com o BHL.....	26
Tabela 3 – Microemulsões selecionadas com suas respectivas frações mássicas	42
Tabela 4 - Resultados obtidos do tamanho de partícula	43
Tabela 5 – Eficiência de remoção dos colchões lavadores puros e diluídos	48
Tabela 6 – Inversão da molhabilidade.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	ASPECTOS TEÓRICOS	15
2.1	Fluido de perfuração	15
3.1.1	Classificação dos fluidos de perfuração	15
3.1.2	Propriedades dos fluidos.....	16
2.2	Cimentação de poços	16
2.3	Colchão lavador	17
2.4	Microemulsões.....	19
2.4.1	Diagrama de fases.....	21
2.4.2	Classificação de Winsor	21
2.5	Tensoativos	23
2.5.1	Classificação dos tensoativos	24
2.5.1.1	Tensoativos não-iônicos	25
2.5.1.2	Tensoativos iônicos.....	25
2.5.2	Balanço hidrofílico lipofílico (BHL).....	25
2.6	Reologia dos fluidos	26
2.6.1	Deformação e gradiente de velocidade.....	26
2.6.1.1	Tensão de cisalhamento	27
2.6.1.2	Taxa de cisalhamento.....	27
2.6.2	Classificação reológica	27
2.6.2.1	Fluidos newtonianos	28
2.6.2.2	Fluidos não-newtonianos	28
3	ESTADO DA ARTE	32
4	OBJETIVOS	34

4.1	Objetivos específicos	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1	Materiais utilizados.....	35
5.2	Construção dos diagramas	35
5.3	Caracterização das microemulsões	35
5.3.1	Teste de estabilidade das microemulsões	35
5.3.2	Tamanho de partícula	36
5.4	Estudo reológico	37
5.5	Teste de remoção.....	37
5.6	Teste da inversão de molhabilidade	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1	Diagrama de fases	40
6.2	Seleção das microemulsões.....	41
6.3	Caracterização das microemulsões	42
6.3.1	Teste de estabilidade das microemulsões	42
6.3.2	Diâmetro de partícula e índice de polidispersão.....	43
6.4	Estudo reológico	43
6.5	Remoção do filme do fluido.....	47
6.6	Inversão da molhabilidade	50
7	CONCLUSÃO.....	52
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
9	ANEXO.....	58

1 INTRODUÇÃO

A perfuração de poços é um dos processos mais complexos, dentre as etapas de exploração e produção do petróleo, e está sendo realizada em profundidades cada vez maiores, em lâminas d'águas profundas, apresentando elevados ângulos e distâncias durante a perfuração (AMORIM et al. 2011; MEDEIROS et al. 2008). A busca por poços cada vez mais profundos têm despertado alto interesse, uma vez que as reservas de petróleo perto da superfície e sub-superficiais estão próximas do esgotamento (GOEL et al. 2014). Na perfuração são utilizados, geralmente, fluidos de perfuração não-aquosos, que apresentam características de serem altamente bombeáveis, estáveis quimicamente e conseguirem estabilizar as paredes do poço (THOMAS, 2001).

Durante o percurso de perfuração e conclusão de poços de petróleo, é necessário a remoção de contaminantes presentes nas paredes do poço, como fluidos de perfuração. A falta de limpeza do sistema revestimento-formação ocasiona baixa eficiência na etapa de cimentação (QUINTERO et al. 2008). Segundo McDonald et al. (2014) uma cimentação eficiente proporciona maior desempenho ambiental e econômico em um poço. Uma cimentação bem-sucedida é proveniente da elevada remoção do fluido de perfuração nas paredes do poço (MCCLURE et al. 2014), a qual proporciona benefícios, como isolamento zonal, consequentemente, a prevenção da migração de gás, o aprisionamento de gás e a produção excessiva de água (MCDONALD et al. 2014).

Para limpeza das paredes do poço, um líquido à base de água é bombeado entre o fluido de perfuração e a pasta de cimento. Geralmente, soluções tensoativas ou solventes são adicionados a esse líquido para melhorar a eficiência de limpeza e deslocamento da lama (MCCLURE et al. 2014). Um dos meios mais rentáveis para melhorar o vínculo entre cimento-revestimento e cimento-formação é a utilização de colchões lavadores e/ou espaçadores devidamente dimensionados e formulados (MCDONALD et al. 2014). Estes fluidos devem apresentar alto poder de limpeza, evitar que ocorra a formação de emulsão ou lamas e serem compatíveis tanto com o fluido de perfuração quanto com a pasta de cimento (QUINTERO et al. 2008).

De acordo com a necessidade da indústria petrolífera de desenvolver um produto de limpeza eficaz, de fácil utilização e de ação rápida (DARUGAR et al. 2012), este trabalho visa o desenvolvimento de colchões lavadores a base de sistemas microemulsionados para se obter

elevada eficiência de remoção e inversão da molhabilidade, conseqüentemente, uma cimentação eficiente.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Fluido de perfuração

Fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (THOMAS, 2001). Do ponto de vista físico, segundo Machado (2002), os fluidos de perfuração apresentam comportamento de fluidos não-newtonianos, isto é, a relação entre a tensão de cisalhamento não é constante com o aumento taxa de cisalhamento.

American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo – API) considera fluido de perfuração qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável. Na perfuração, o fluido de perfuração é circulado por dentro do *drillpipe* (coluna de perfuração) e retorna para a superfície pelo espaço anular (GORDON et al. 2008). Tais fluidos devem atender as necessidades requeridas do processo de perfuração, garantindo uma perfuração rápida e segura (RENPU, 2016; THOMAS, 2001).

Os fluidos de perfuração devem ser quimicamente estáveis; estabilizar as paredes do poço; ser inerte em relação a danos às rochas produtoras; ser bombeável; apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão aos equipamentos utilizados na etapa de perfuração, dentre outras características (THOMAS, 2001). As principais funções da lama na perfuração rotativa são de resfriamento e limpeza da broca, redução do atrito entre a coluna de perfuração e as laterais do poço, formação de um reboco fino e de baixa permeabilidade e transporte dos cascalhos gerados na broca (CAENN et al. 2014).

3.1.1 Classificação dos fluidos de perfuração

Segundo Caen et al. (2014), os fluidos de perfuração são constituídos por uma fase dispersante e uma fase dispersa. A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição. O principal critério para classificação se baseia no constituinte principal da fase dispersante ou contínua, podendo ser separados em fluidos base água, fluidos base óleo e os pneumáticos (ar, gás, espuma). Se a fase contínua é óleo, o fluido é base óleo, se a fase contínua for água, então o fluido é base água. Os fluidos à base de gás incluem aqueles que o gás é a fase contínua e descontínua (SANTOS, 2012).

- Fluidos base água – Partículas sólidas ficam suspensas em água ou em salmoura. O óleo pode estar emulsionado em água, caso em que a água é chamada de fase contínua.

- Fluidos base óleo – partículas sólidas ficam suspensas em óleo. A água ou salmoura é emulsionada no óleo, isto é, o óleo é a fase contínua.
- Fluidos base gás – os cascalhos da perfuração são removidos por um fluxo de alta velocidade de ar ou gás natural. Agentes espumantes são adicionados para remover pequenos influxos de água.

3.1.2 Propriedades dos fluidos

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são dados por: densidade, determinada através do limite das pressões de poros e de fratura; os parâmetros reológicos, com objetivo de analisar o comportamento de fluxo do fluido; as forças géis (inicial e final), que indica o grau de gelificação das partículas dispersas; os parâmetros de filtração, para determinar o filtrado e a espessura do reboco; e, por fim, o teor de sólidos, que deve ser mantido no mínimo possível, pois o aumento do mesmo pode ocasionar diversos problemas, dentre eles a prisão da coluna. As propriedades químicas mais utilizadas são: pH, que fornece informações sobre a capacidade do fluido em promover a corrosão dos equipamentos; teores de cloreto e de bentonita; e, alcalinidade (THOMAS, 2001).

2.2 Cimentação de poços

A cimentação de poços petrolíferos é uma operação posterior a perfuração e ocorre a partir do bombeamento da pasta de cimento pelo revestimento, com objetivo de preencher o espaço anular formado entre o revestimento e as paredes do poço (LIMA, 2012). A cimentação possui três funções: dar suporte ao revestimento, proteger o revestimento contra corrosão e isolar uma formação das outras, prevenindo a comunicação revestimento-formação (GORDON et al. 2008). Existem dois tipos de cimentação, sendo elas denominadas de primária e secundária.

A cimentação primária, também classificada como cimentação principal, têm como finalidade a fixação e vedação, eficiente e permanente, da coluna de revestimento através da utilização de uma pasta de cimento não contaminada no espaço anular (BELEM, 2008). Segundo Fink (2012), os principais propósitos de uma cimentação primária são o isolamento de formações porosas, proteção do invólucro contra corrosão e a selagem de fluxos de fluidos subterrâneos.

A cimentação secundária é utilizada para reparar falhas na cimentação primária, ou seja, é uma operação destinada a manutenção ou melhoria de funcionamento do poço (FINK, 2012).

Esta operação pode ser classificada como: tampões de cimento, que tem como objetivo tamponar determinado trecho, e é utilizado caso ocorra perda de circulação, abandono parcial ou total do poço; recimentação, que possibilita a correção da cimentação primária, caso não tenha sido atingida a altura desejada do anular; e, compressão de cimento, também denominado de squeeze, que tem como finalidade a correção local da cimentação primária e sanar vazamentos no revestimento (BELEM, 2008).

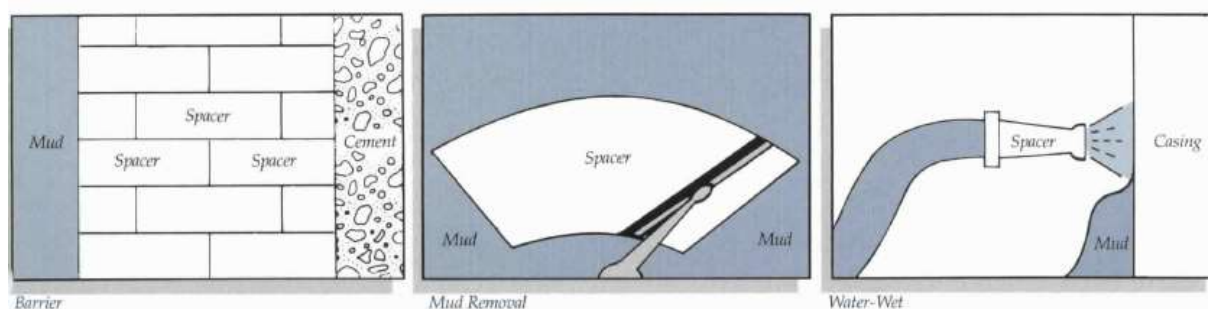
Para ser realizada uma cimentação eficiente, é necessário que o fluido de perfuração seja completamente removido das paredes do poço, pois o contato entre os mesmos resulta numa mistura viscosa, ocasionando baixo deslocamento da lama e, conseqüentemente, má aderência da pasta de cimento (BISHOP et al. 2008). Se a remoção do fluido for ineficiente, problemas irão surgir, como contaminação de cimento, ligação fraca entre o revestimento e a formação, e migração de gás para a superfície, resultando numa operação de cimentação mal sucedida (LABARCA et al. 1992). Portanto, para evitar o contato entre o fluido de perfuração e da pasta de cimento, é necessário bombear fluidos intermediários chamados colchões (lavadores e espaçadores) (ABDU et al. 2015). Esses fluidos são essenciais para assegurar uma excelente ligação do cimento com o revestimento e a formação (LI et al. 2016).

2.3 Colchão lavador

Os fluidos utilizados para limpeza das paredes do poço são denominados de colchões lavadores e espaçadores (Figura 1). Estes colchões são injetados entre os fluidos de perfuração e a pasta de cimento, com objetivo de remover a lama presente no espaço anular, sistema revestimento-formação, para garantir a estabilidade estrutural do poço na etapa de cimentação (LI et al. 2016; PERNITES et al. 2015; PINHEIRO, 2013).

De acordo com Pinheiro (2013), os colchões são caracterizados por suas funções, ou seja, o colchão lavador apresenta características de uma remoção química, por apresentar em sua constituição água/óleo, tensoativo e dispersantes, enquanto que o colchão espaçador atua como uma barreira de separação física, geralmente viscoso e de peso específico programável.

Figura 1 - Finalidades dos fluidos de escoamento, lavador e espaçador



FONTE: BAKER HUGHES.

Albuquerque e Leal (2009) afirmam que as propriedades reológicas afetam as interações entre os fluidos de perfuração, cimento e colchões lavadores e espaçadores. No processo de cimentação, o colchão lavador possui comportamento newtoniano diferentemente dos demais, que apresentam características não-newtonianas, isto é, suas viscosidades variam em função da taxa de cisalhamento.

Como citado anteriormente, em poços perfurados, é necessária elevada eficiência na limpeza do reboco da formação. Com isso, sabendo que na indústria petrolífera são utilizados fluidos de perfuração à base óleo (OBM/SBM), a utilização de fluidos espaçadores à base água apresentam dificuldades de limpeza e deslocamento da lama devido a incompatibilidade com o fluido não aquoso. A incompatibilidade pode conduzir a tampões de gel, causando o aumento da pressão, o que pode levar a fraturas na formação e, consequentemente, perda de circulação (LI et al. 2016).

Para a remoção de um fluido à base óleo é necessário a adição de um tensoativo no colchão, por este possuir características hidrofílicas e hidrofóbicas, obtendo assim, maior afinidade química pelo fluido de perfuração e, consequentemente, tornando a superfície molhável a água, permitindo então, maior remoção das partículas da lama, de modo que o cimento possa se ligar suficientemente a essas superfícies (GORDON et al. 2008; PERNITES et al. 2015; QUINTERO et al. 2007).

Visando o desenvolvimento de novas tecnologias para inversão da molhabilidade e remoção eficiente da lama de perfuração, a utilização de colchão lavador tem despertado interesse, uma vez que, ele apresenta maiores afinidades, tanto pelo fluido de perfuração, quanto pela pasta de cimento.

Quintero et al. (2007) utiliza a tecnologia de microemulsão para reverter a molhabilidade e remover o OBM/SBM das paredes do poço. Segundo Pietrangeli e Quintero (2013), para utilização de sistemas microemulsionados como colchão lavador, é necessário que os fluidos apresentem baixas tensões interfaciais entre a microemulsão e o filtrado de OBM, e aumente a condição da superfície molhar a água. As microemulsões com essas propriedades produzem boa limpeza/remoção do material orgânico com mínima energia mecânica e, ao mesmo tempo, melhora a condição molhada a água encontrada na maioria dos reservatórios.

2.4 Microemulsões

As microemulsões (ME) são sistemas compostos de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água e óleo) na presença de um ou mais tensoativos e, se necessário, cotensoativos (DALTIM, 2011; ROSSI et al. 2007); e se formam por simples misturas dos componentes, sem necessidade de alto cisalhamento, isto é, são preparadas com pouca ou nenhuma entrada de energia mecânica (BREGE et al. 2012; ZANTEN et al. 2010). As ME são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas, com baixa tensão interfacial, devido a presença de compostos tensoativos na interface óleo/água (OLIVEIRA et al. 2004; ROSSI et al. 2007).

Oliveira et al. (2004) afirmam que quando dois líquidos imiscíveis são misturados a partir de uma agitação mecânica constante, as fases tendem a formar gotículas dispersas uma no interior da outra, entretanto, ao fim da agitação, as gotículas coalescem. Contudo, a estabilidade de um sistema se dá através da homogeneização dos componentes até a separação completa dos mesmos. Com isso, pode-se dizer que as ME apresentam estabilidade termodinâmica. É essa estabilidade que garante a formação espontânea de uma microemulsão. E como uma microemulsão é um sistema estável, pode ser considerada como uma só fase visível (DALTIM, 2011).

Segundo Damasceno et al. (2011) são nítidas as diferenças entre microemulsão e emulsão, como mostrado na Tabela 1. A ME apresenta baixa tensão interfacial quando comparada com uma emulsão, isto pode ocasionar a formação espontânea da ME e, conseqüentemente, pequeno tamanho de partícula. As emulsões são termodinamicamente instáveis, isto é, só podem ser obtidas através de agitação mecânica e com o tempo se separam.

Tabela 1 – Comparação entre emulsões e microemulsões

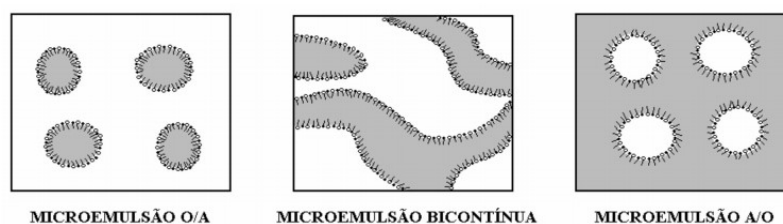
	Emulsão	Microemulsão
Tamanho das gotículas dispersas	1-10 nm	10 – 300 nm
Aparência	Turva e leitosa	Transparente e translúcida
Estabilidade	Termodinamicamente instável	Termodinamicamente estável
Tensão interfacial	Alta	Muito baixa
Quantidade de tensoativo	Baixa	Alta

FONTE: DAMASCENO et al. 2011.

A formação espontânea de sistemas microemulsionados ocorre devido a redução da área interfacial entre as fases interna (dispersa) e externa (contínua) na presença de um tensoativo no meio, o qual proporciona diminuição das tensões interfaciais, consequentemente, redução da energia na interface, caracterizando a formação de um sistema espontâneo. Contrariamente, a emulsão é caracterizada por possuir formação não espontânea, devido a presença de baixas concentrações de moléculas tensoativas, implicando elevada tensão interfacial (DALTIM, 2011).

As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias, como mostrado na Figura 2: **microemulsão água em óleo (A/O)**, em que o tensoativo utilizado é bastante solúvel em óleo (baixo BHL), gerando espaços intramicelares para solubilização micelar da água, **microemulsão óleo em água (O/A)**, em que o tensoativo utilizado é bastante solúvel em água (alto BHL) e, com isso, ocorre a formação de micelas em água, gerando espaços intramicelares para solubilização micelar do óleo e, **sistema bicontínuo**, que é uma estrutura na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, ou seja, as moléculas, tanto de água quanto de óleo, estão dispersas pela estrutura organizada de tensoativos (DALTIM, 2011).

Figura 2 - Modelos estruturais das microemulsões



FONTE: DAMASCENO et.al. 2011.

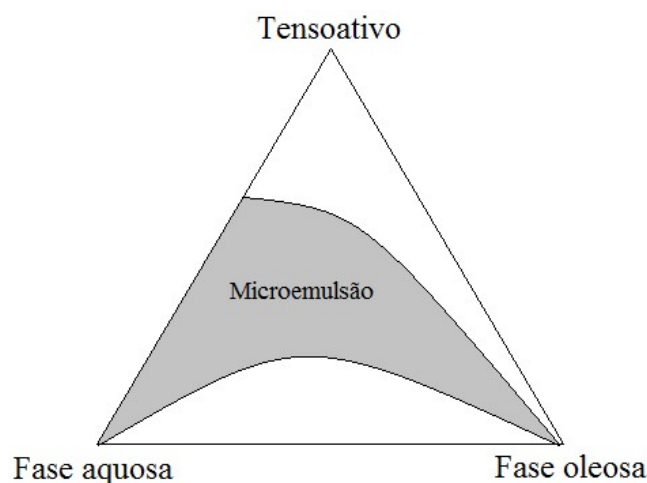
2.4.1 Diagrama de fases

O diagrama de fases é a forma gráfica de mostrar as regiões de estabilização de cada tipo de fase de agregação das microemulsões e as regiões de limites de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O. A avaliação dos diagramas de fases é importante para o entendimento do comportamento dos tensoativos concentrados, e em suas diversas diluições possíveis em diferentes temperaturas, quanto as suas formas de agregação, principalmente em processos industriais, para que seja possível evitar regiões do diagrama nas quais a alta viscosidade de um sistema possa inviabilizar sua produção (DALTIM, 2011).

Segundo Rossi et al. (2007), os sistemas microemulsionados são representados através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários, que variam de acordo com a natureza química e com a quantidade de constituintes de cada sistema da microemulsão.

Dentre os diagramas de fases, os diagramas ternários representam microemulsões formadas por 3 constituintes: fase aquosa, fase oleosa e tensoativo. Em um diagrama triangular, cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão (Figura 3).

Figura 3 - Modelo esquemático de um diagrama mostrando a região de microemulsão



FONTE: Adaptado de DALTIM, 2011.

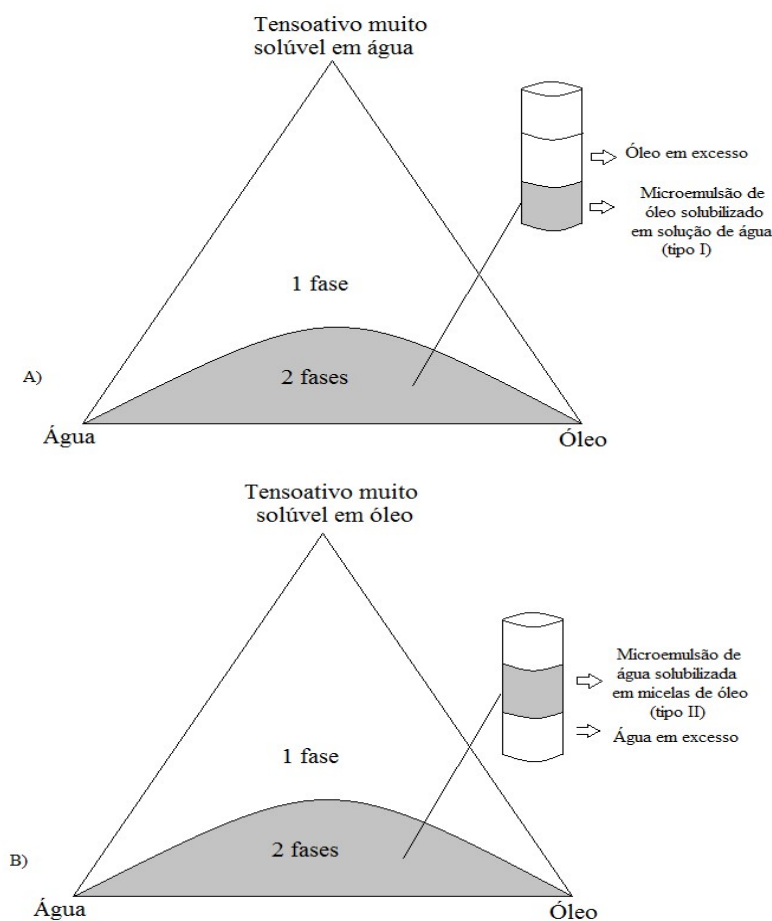
2.4.2 Classificação de Winsor

Os diagramas de fases das misturas fase oleosa, fase aquosa e tensoativo são diagramas ternários e, considerando que o tensoativo utilizado forme micelas que permitam a solubilização

micelar, ou do óleo ou da água no interior das micelas, dependendo do seu BHL, uma das fases será uma microemulsão (DALTIM, 2011).

Sistemas microemulsionados podem ser classificados em quatro tipos de sistemas, propostos por Winsor (1968), em que as microemulsões podem existir em equilíbrio entre fases aquosas ou oleosas, formando sistemas multifásicos (Figura 3).

Figura 4 - Classificação dos equilíbrios de Winsor (WI e WII)

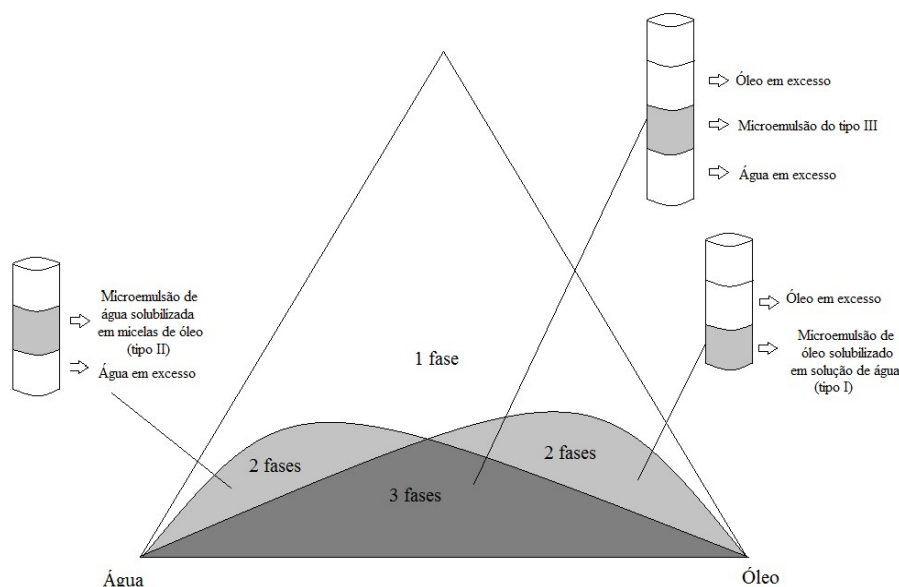


FONTE: Adaptado de DALTIM, 2011

A Figura 4 (a), mostra a situação de um tensoativo que apresenta elevada solubilidade em água, isto é, possui alto BHL, formando uma região bifásica na qual uma das fases é uma microemulsão de óleo em água (O/A) (microemulsão do tipo Winsor I) e a outra é o óleo em excesso. Na Figura 4 (b), tem-se que a fase em excesso é a aquosa (microemulsão do tipo Winsor II), devido à ausência de micelas de tensoativo em óleo suficiente para solubilizar toda a água, já que o tensoativo tem mais afinidade por óleo, baixo BHL.

O tensoativo que apresenta BHL intermediário (~ 10) possui situação entre os sistemas de Winsor tipo I e II. Neste caso, o diagrama de fases obtido será muito diferente daqueles mostrados na Figura 4, apresentando, também, uma região de três fases (Figura 5).

Figura 5 - Classificação dos equilíbrios de Winsor (WIII)



FONTE: Adaptado de DALTIM, 2011.

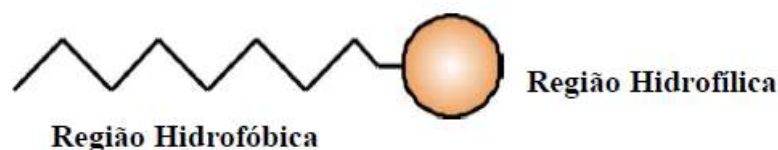
A Figura 5 representa o diagrama de fases do tipo Winsor III, onde as micelas são organizadas em um sistema bicontínuo, tanto na fase aquosa quanto na oleosa. Com isso, as três fases são: aquosa, oleosa e microemulsão bicontínua. A classificação de Winsor pode ser resumida da seguinte forma:

- Winsor I (WI) - microemulsão em equilíbrio com a fase oleosa em excesso;
- Winsor II (WII) - microemulsão em equilíbrio com a fase aquosa em excesso;
- Winsor III (WIII) - microemulsão em equilíbrio com a fase oleosa e aquosa, ambas em excesso;
- Winsor IV (WIV) – equilíbrio monofásico de microemulsão.

2.5 Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas que apresentam uma parte de sua cadeia carbônica com característica apolar e a outra parte polar (Figura 6). Isto é, estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos) com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos, entre eles o óleo.

Figura 6 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo



FONTE: SOARES, 2012.

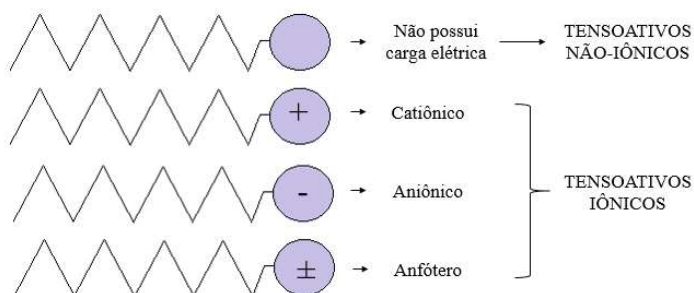
Quando essas moléculas estão presentes em baixas concentrações, em um sistema, tem a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de modificarem, de forma significativa, a energia livre superficial ou interfacial. Entretanto, em altas concentrações de tensoativos, são formadas estruturas chamadas micelas, que aumentam a solubilidade dos mesmos (ALLEN JR., 2016).

Ao analisar o comportamento dos tensoativos em solução tem-se que, quando uma molécula tensoativa é solubilizada em água, a parte polar (hidrofílica) da molécula auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui sua solubilidade. Caso a parte hidrofílica seja suficientemente polar para solubilizar a parte apolar, a solução é estável, mas continua havendo uma tensão entre a estabilidade advinda da parte hidrofílica e a instabilidade gerada pela parte hidrofóbica. De maneira semelhante ocorre com a parte hidrofóbica. Portanto, um tensoativo não apresenta estabilidade total na sua dissolução e é essa instabilidade que proporciona aos tensoativos características diferenciadas dos outros compostos (DALTON, 2011).

2.5.1 Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são classificados pela natureza de seu grupo hidrofílico, isto é, se há presença ou ausência de cargas elétricas. Com isso, podem ser classificados como iônicos e não-iônicos (Figura 7).

Figura 7 - Representação esquemática da classificação dos tensoativos



FONTE: AUTORA, 2017.

2.5.1.1 Tensoativos não-iônicos

Tensoativos não-iônicos não apresentam íons em sua constituição, portanto, quando solubilizados em solução aquosa, a solubilidade do surfactante pela água é devido a presença de grupos funcionais que possuem elevada afinidade entre os mesmos (ROSSI et al. 2006).

Os tensoativos não-iônicos são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Portanto, devido à combinação desses aspectos, a utilização de tensoativos não-iônico tem sido bastante atrativa industrialmente (CURBELO, 2006).

2.5.1.2 Tensoativos iônicos

A carga elétrica presente na parte hidrofílica da molécula de tensoativo classifica-os em três grupos: catiônicos, aniônicos e anfóteros.

- *Tensoativos aniônicos* - Estes tensoativos, quando estão dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa. Os principais exemplos destes tensoativos são os alquil alcanoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais, através de reações de saponificação (ROSSI et.al. 2006).
- *Tensoativos catiônicos* - A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe de tensoativos são os sais quaternários de amônio e as aminas de cadeias longas (ROSSI et.al. 2006).
- *Tensoativos anfóteros* - Estes tensoativos possuem caráter duplamente iônico, isto é, apresenta características aniônicas, a elevados valores de pH, e catiônicas, a baixos valores de pH, ou seja, a funcionalidade do tensoativo depende do pH do meio (ROSEN, 1978). Alguns exemplos desta classe são os aminoácidos e as betaínas.

2.5.2 Balanço hidrofílico lipofílico (BHL)

Griffin, em 1949, introduziu o conceito de BHL dos tensoativos, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas (hidrofóbicas) de uma molécula em solução, ou seja, é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula. Esta escala foi introduzida para caracterizar os tensoativos não-iônicos utilizando, como grupo hidrofílico, o óxido de etileno.

A solubilidade do tensoativo varia de acordo com o BHL calculado para ele. Quanto maior o BHL, mais solúvel em água é o tensoativo. Os valores de BHL variam de 1 a 20, em

que o valor 20 corresponde a um percentual de 100% de caráter hidrofílico. Um tensoativo com BHL igual a 10 tem as frações em peso das partes hidrofílicas (óxidos de etileno) e hidrofóbicas iguais, ou seja, tem igual afinidade tanto pelo óleo quanto pela água. A Tabela 2 mostra o comportamento esperado na diluição do tensoativo em água, de acordo com sua faixa de BHL.

Tabela 2 - Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com o BHL.

Faixa de BHL	Aparência da diluição em água
1 – 4	Não dispersível
3 – 6	Dispersibilidade ruim
6 – 8	Dispersão leitosa somente após agitação
8 – 10	Dispersão leitosa estável
10 – 13	Mistura translúcida
Acima de 13	Solução límpida.

FONTE: DALTIM, 2011.

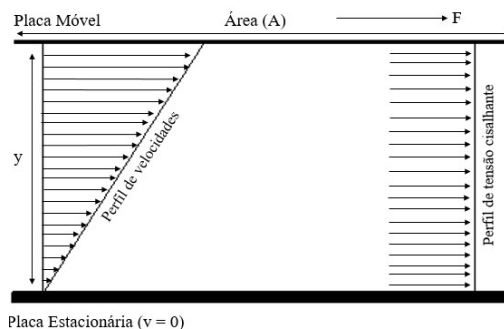
2.6 Reologia dos fluidos

Reologia é o estudo da deformação e de fluxo de matéria. O estudo de reologia do fluido é importante porque permite analisar, em termos de perfil de velocidade do fluido, a viscosidade, a tensão e a taxa de cisalhamento.

2.6.1 Deformação e gradiente de velocidade

A velocidade de um fluido, quando submetido a uma determinada força, aumenta com o aumento da intensidade da força, conforme mostra a Figura 8. Nesta figura, um fluido está presente entre duas placas paralelas, de área A , separadas por uma distância y e uma força \vec{F} é aplicada na placa superior, de modo a movimentar a placa com uma velocidade \vec{v} constante em relação à placa inferior, que é mantida fixa. (SHIROMA, 2012)

Figura 8 – Esquema da força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.



FONTE: Adaptado de MACHADO, 2002.

2.6.1.1 Tensão de cisalhamento

A tensão de cisalhamento (N/m^2 ou Pa), análogo ao atrito que surge quando uma camada de fluido se move em relação às paredes planas, é a força por unidade de área cisalhante necessária para sustentar um determinado tipo de fluxo de fluido (Equação 1).

$$\tau = \frac{\vec{F}}{A}; \quad (1)$$

Em que: F é a força aplicada na direção do escoamento (N) e A é a área da superfície exposta ao cisalhamento (m^2).

2.6.1.2 Taxa de cisalhamento

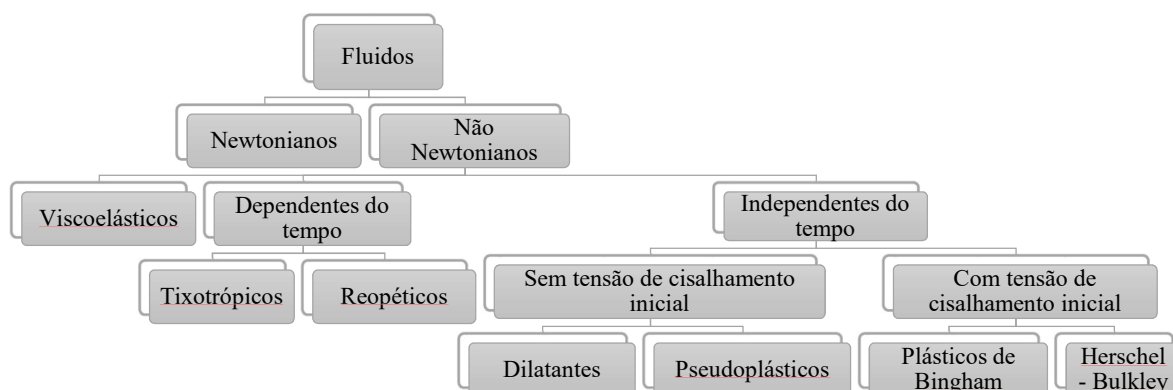
O gradiente de velocidade entre as placas, chamado da taxa de deformação, também é conhecido como taxa de cisalhamento (s^{-1}) (Equação 2).

$$\gamma = \frac{dv_x}{dy} = \frac{\text{Velocidade (m/s)}}{\text{distância (m)}} \quad (2)$$

2.6.2 Classificação reológica

A classificação reológica é determinada a partir da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, sendo dividida em fluidos newtonianos ou não newtonianos. Os fluidos não newtonianos são subdivididos em vários outros tipos de fluidos, conforme Figura 9.

Figura 9 - Classificação reológica dos fluidos

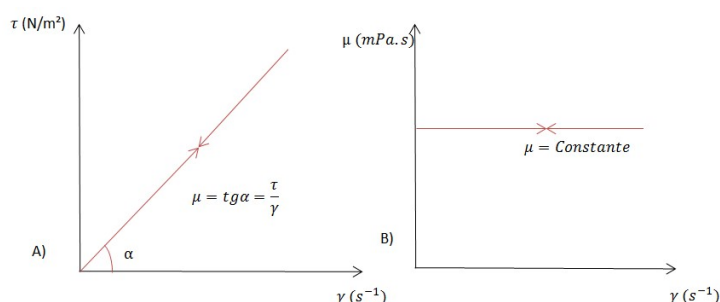


FONTE: AUTORA, 2017.

2.6.2.1 Fluidos newtonianos

No escoamento de um fluido Newtoniano, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Newton considerou que a curva equivalente à sua equação (Equação 3), para um fluido ideal, seria uma linha reta com início na origem dos eixos (Figura 10 - A). Os fluidos são considerados como newtonianos quando a viscosidade é influenciada apenas pela temperatura e pressão. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante (MACHADO, 2002).

Figura 10 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos Newtonianos



FONTE: Adaptado de MACHADO, 2002.

A equação de Newton, através da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, apresenta uma constante de proporcionalidade, denominada de viscosidade absoluta do fluido, conforme indica a Equação 3:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{\partial u_x}{\partial y} ; \quad (3)$$

Em que: τ_{yx} , Tensão de cisalhamento (N/m²); $\partial u_x / \partial y$, taxa de deformação (s⁻¹); μ , viscosidade (mPa.s).

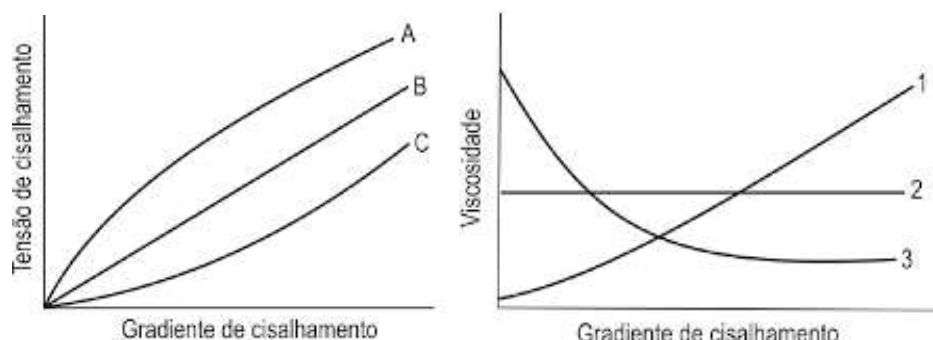
2.6.2.2 Fluidos não-newtonianos

São aqueles cujas propriedades independem do tempo de aplicação da força em determinada área, isto é, tensão de cisalhamento independe do tempo. São subdivididos em:

a. Sem tensão inicial

Não necessita de uma tensão inicial para iniciar o escoamento do fluido. O comportamento dos fluidos é observado através da Figura 11, sendo denominados de fluidos pseudoplásticos (A e 3), dilatantes (C e 1) e newtonianos (B e 2).

Figura 11 – Comportamento dos fluidos sem tensão inicial



FONTE: DALTIM, 2011.

i. Pseudoplásticos

São misturas que apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e quando a taxa de cisalhamento é aumentada, as moléculas ficam aproximadamente alinhadas, diminuindo, portanto, sua viscosidade aparente. Observa-se, pela Figura 11, o comportamento de um fluido pseudoplástico (curva A), quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada, maior será a ordenação das moléculas, e, conseqüentemente, menor será a viscosidade (curva 3).

ii. Dilatantes

Fluidos que apresentam um comportamento dilatantes são substâncias que apresentam um aumento de sua viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento.

De acordo com Bennett e Meyers (1982), citado por Shiroma (2012), um fluido dilatante é imaginado como contendo somente líquido suficiente para encher os espaços vazios entre as partículas em repouso ou submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas. Para esses casos, o fluido é quase newtoniano. Como as partículas se movem umas sobre as outras rapidamente, elas necessitam de mais espaço e o fluido como um todo dilata. Como não existe líquido suficiente para preencher os espaços vazios maiores, a viscosidade aparente aumenta, conforme a Figura 11, curva 1.

Fluidos dilatantes e pseudoplásticos são representados pelo modelo de Ostwald de Waele, também conhecido por Modelo de Fluido de Potência (Power Law), no qual a viscosidade não é constante em relação à tensão de cisalhamento. Este modelo é representado pela Equação 4.

$$\tau_{yx} = K \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^n ; \quad (4)$$

Em que: K é o índice de consistência do fluido, e, n é o índice de comportamento ou de fluxo. Se o valor for $0 < n < 1$, o fluido é considerado pseudoplástico, se $n > 1$, o fluido é dilatante, e se $n = 1$, o fluido é considerado newtoniano.

b. Com tensão inicial

Necessitam de uma tensão inicial para o escoamento do fluido. Nesta classe, encontram-se plástico de Bingham e Herschel-Bulkley.

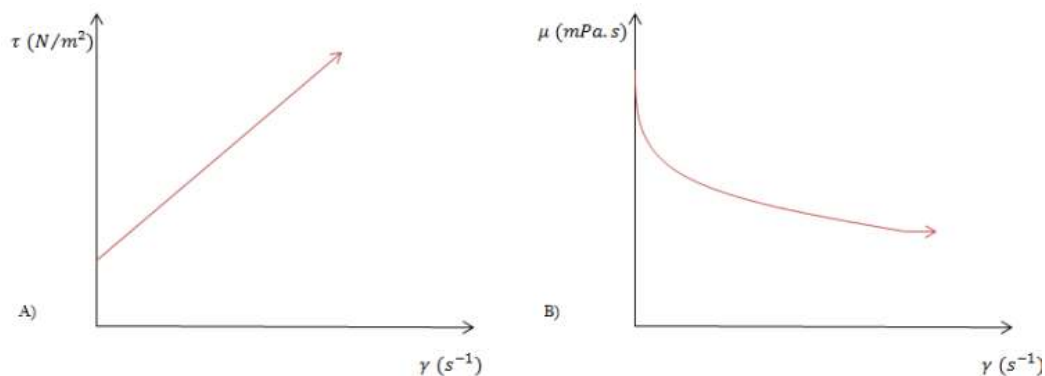
i. Plástico de Bingham

No Modelo de Bingham, os fluidos são considerados plástico ideal. Os fluidos apresentam um comportamento gráfico linear, em que necessitam de uma tensão mínima (τ_0), denominada de limite de escoamento, para que haja alguma deformação cisalhante. Quando submetidos a uma tensão menor do que τ_0 , os fluidos Binghamianos, teoricamente, se comportam como sólidos. Esse comportamento é descrito através da Equação (5), podendo ser analisado pela Figura 12.

$$\tau_{yx} = \tau_0 + \mu \frac{\partial u_x}{\partial y} ; \quad (5)$$

Em que: μ é análoga a dos fluidos newtonianos, ou seja, é a viscosidade plástica.

Figura 12 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos plásticos de Bingham



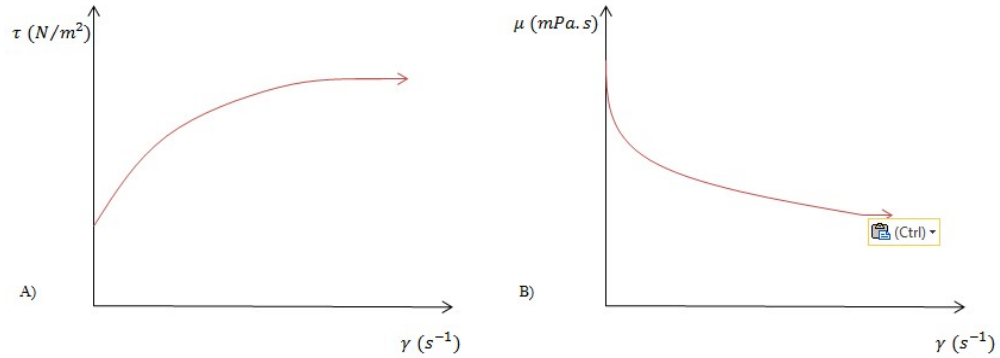
FONTE: Adaptado de MACHADO, 2002.

ii. Modelo de Herschel-Bulkley

São determinados fluidos plásticos que, segundo Machado (2002), são dispersões que, em repouso, podem formar uma rede estruturada interpartículas ou intermoléculas, devido às forças de atração polares e/ou de van der Waals. Essas forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e conferem ao sistema uma estrutura semissólida de alta

viscosidade. As curvas que representam esse tipo de fluido, podem ser verificadas na Figura 13.

Figura 13 - Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos do modelo de Herschel-Bulkley



FONTE: Adaptado de MACHADO, 2002.

Este modelo apresenta características próximas do fluido pseudoplástico, necessitando de uma tensão de cisalhamento inicial. A expressão que representa este modelo é expressa pela Equação 5, onde $n < 1$.

$$\tau_{yx} = \tau_0 + K \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^n \quad (6)$$

3 ESTADO DA ARTE

Quintero et.al. (2007) desenvolveram microemulsões do tipo Winsor IV para serem utilizados na remoção do reboco formado pelo fluido de perfuração base óleo (OBM). O trabalho teve como objetivo a obtenção da máxima remoção e inversão da molhabilidade para diminuir o dano à formação e, conseqüentemente, aumentar a produção de hidrocarbonetos e as taxas de injeção de água. Entretanto, sabendo que o OBM possuía carbonato de cálcio, foi necessário a adição de ácidos convencionais nas microemulsões, para que fosse possível atingir os resultados esperados. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que esta tecnologia maximiza a remoção de danos a formação e aumenta a recuperação de hidrocarbonetos e as taxas de injeção de água.

Zanten et al. (2010) propuseram o desenvolvimento de sistemas nanotecnológicos para auxiliar na etapa de deslocamento da lama de perfuração (S/OBM), tendo como objetivo uma operação de cimentação eficiente entre o revestimento e a formação. Eles mostraram que combinações de solventes/tensoativos não altera a molhabilidade da lama, portanto, visou-se a utilização de microemulsões para reverter a molhabilidade e remover o fluido de forma eficaz. Foram formuladas microemulsões contendo salmoura, tensoativo e óleo (diesel, mineral, olefina interna). As microemulsões (10% v/v) apresentaram, aproximadamente, 98% de remoção da lama de perfuração em menos de 5 minutos. Além disso, eles utilizaram elevada concentração de tensoativos para que a superfície torne-se molhável a água (O/A).

See et al. (2011) propuseram a comparação da utilização de nanoemulsões e detergentes para remoção de fluido de perfuração à base óleo/sintética e do reboco gerado na formação. As análises de remoção foram realizadas em condição ambiente e em altas pressão e temperatura (HTHP) e obteve alta eficiência de limpeza utilizando a tecnologia de nanoemulsão. Em seguida, verificou-se a influência de limpeza do produto utilizando salmoura e agentes de ligação (carbonato de cálcio, ácido fosfórico e polímeros). Concluíram que esse sistema aumenta a eficiência de remoção da lama na superfície das paredes do poço. A nanoemulsão produzida é considerada biodegradável, de baixa toxicidade e ambientalmente correta.

Brege et al. (2012) estudaram o desenvolvimento de sistemas microemulsionados com objetivo de aplicá-los como fluidos de deslocamento/limpeza de S/OBM para remover os danos à formação em poços abertos (OH) e em poços revestidos (CH). Apesar das aplicações serem diferentes, o objetivo final dos mesmos é de solubilizar o óleo e tornar a superfície molhada à água. Portanto, foram utilizados três microemulsões (MEs), uma vez que as mesmas apresentam

alta solubilidade em óleo, elevados coeficientes de difusão através de meios porosos e baixas tensões interfaciais entre as fases orgânicas e aquosas, sendo essenciais para remoção do dano a formação. No teste de remoção do SBM foram obtidos valores maiores que 99,5%. Nas medidas de ângulo de contato foram obtidos valores de 25°, ou seja, foi obtido a inversão da molhabilidade da superfície para molhada a água. E, apesar das três amostras serem semelhantes em suas composições, duas delas obtiveram maior solubilidade do óleo, baixos valores de Tensão Interfacial (IFT), e conseguiram inverter a molhabilidade da rocha para remediar o dano do poço e, conseqüentemente, maximizar a produção de hidrocarbonetos.

McDonald et al. (2014) propuseram o desenvolvimento de colchão lavador/espaçador à base de silicato para melhorar a limpeza e molhabilidade do poço. Eles utilizaram o silicato de sódio aplicado ao colchão lavador com objetivo de remover a dureza (Ca^{2+} , Mg^{2+}) e, quando utilizados com tensoativos aniônicos, formar um complexo, tornando-os menos reativos ou instáveis. A escolha do tensoativo e co-tensoativo teve como finalidade a compatibilidade dos mesmos com os outros aditivos, a estabilidade em condições alcalinas e a estabilidade com a temperatura. Por fim, devido a necessidade da presença de um solvente para reduzir a tensão interfacial entre os fluidos, foi utilizado um solvente à base de terpeno por ser uma alternativa mais segura e menos tóxica, sendo o terpeno utilizado proveniente de pinheiro.

Quintero et al. (2015) propuseram a utilização de sistemas microemulsionados para serem utilizados como fluidos espaçadores em campos perfurados em águas profundas. Inicialmente, foram realizados testes laboratoriais de tensão interfacial, compatibilidade de fluidos, remoção de tortas de filtração e inversão da molhabilidade, onde todos os resultados obtidos destes experimentos foram satisfatórios, uma vez que a mistura entre fluido espaçador e o fluido de perfuração apresentaram baixas tensões interfaciais ($< 0,01\text{mN/m}$), elevada compatibilidade, remoção eficiente do fluido de perfuração e inversão da molhabilidade de O/A para A/O, através da medição de ângulo de contato e do acompanhamento da microscopia de fluorescência. Conseqüentemente, quando aplicados em campo, apresentaram-se eficientes e confiáveis para a remoção do dano da formação, restaurando a produção e atingindo o potencial máximo de injeção de água dos poços.

A pesquisa permitiu melhor entendimento da aplicação de colchões lavadores, utilizando sistemas microemulsionados, para inversão da molhabilidade e remoção do fluido de perfuração não-aquoso das paredes do poço, o qual serviu como base para o desenvolvimento deste trabalho.

4 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver sistemas microemulsionados para limpeza e inversão da molhabilidade de poços para serem utilizados na operação que antecede a cimentação de poços de petróleo.

4.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Desenvolver colchões lavadores à base de microemulsões utilizando tensoativo não-iônico, óleo vegetal e solução de glicerina através de diagramas de fases ternários;
2. Delimitar diferentes regiões de microemulsões;
3. Escolher pontos dentro da região de microemulsão (WIV) dos diagramas;
4. Caracterizar as microemulsões escolhidas através da análise do tamanho de partícula e estabilidade termodinâmica pelo teste da centrífuga;
5. Estudar o comportamento reológico das microemulsões escolhidas;
6. Analisar a eficiência da remoção do fluido de perfuração não aquoso pelos colchões lavadores desenvolvidos;
7. Estudar a capacidade de inversão de molhabilidade utilizando sistemas microemulsionados como colchões lavadores.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais utilizados

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento de sistemas microemulsionados foram: fases aquosas (glicerina e água); fase oleosa (óleo vegetal); tensoativo não-iônico Tween 80 (T80) e Ultralex NP150 da Oxiteno (N150).

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram: agitadores automático e magnético; balança analítica; centrífuga; ZetaPlus da marca Brookhaven Instruments Corporation; misturador Hamilton Beach; viscosímetro Fann 35; e, Wettability Tester da marca Chandler Engineering.

5.2 Construção dos diagramas

Para construção do diagrama ternário foi utilizada a mistura de dois dos componentes (fase aquosa e tensoativo), com proporções mássicas conhecidas, e a esta foi titulada com o terceiro componente (fase oleosa), com objetivo de observar possíveis mudanças de fase. A massa da substância utilizada para titulação foi determinada a cada alteração no sistema. Assim, foi possível delimitar diferentes regiões de Winsor. O contrário também pode ser feito, fixar os vértices de fase oleosa (FO) e tensoativo (T) e titular com a fase aquosa (FA), varrendo toda a extensão do diagrama até a formação ou desaparecimento das regiões de emulsão e/ou microemulsão.

Após a obtenção das massas dos três componentes para cada fase encontrada no sistema, as frações mássicas correspondentes foram calculadas e plotadas no diagrama de fases ternário.

5.3 Caracterização das microemulsões

5.3.1 Teste de estabilidade das microemulsões

Para a realização do teste da centrífuga foi utilizado uma centrífuga Mini Spin da Eppendorf (Figura 14). O teste foi iniciado com a adição de cerca de 2 g do componente no eppendorf e este foi submetido à diferentes rotações 5.000, 10.000 e 14.500 rpm, por 10 minutos, em cada velocidade de rotação. Com isso, foi possível caracterizar as amostras como estáveis, modificadas e separadas em fases de acordo com análise visual do número de fases existentes na amostra. Este teste foi baseado na metodologia proposta por Moraes (2006), onde foram utilizadas rotações menores de 1.000, 2.500 e 3.500 rpm.

Figura 14 - Centrífuga MiniSpin da Eppendorf



FONTE: AUTORA, 2017.

5.3.2 Tamanho de partícula

Os sistemas micromemulsionados foram submetidos à análise do diâmetro de partícula utilizando o equipamento ZetaPlus (Figura 15) através do método de Espalhamento Dinâmico de Luz. Este método se baseia na incidência de um feixe de luz sobre as partículas da amostra, fazendo com que as mesmas se dispersem em diferentes direções, havendo ou não perda de energia. O Espalhamento Dinâmico de Luz detecta a intensidade do espalhamento em função do tempo através do movimento Browniano (constante e aleatório) (SOUZA, 2013).

Para realização dos ensaios, cerca de 2 mL da amostra de microemulsão foram colocados numa cubeta. Em seguida, a cubeta foi colocada no equipamento para realização das medições de tamanho, em 5 medições de 30 segundos cada. A cada corrida, o diâmetro efetivo da gotícula é aferido, e a média dos mesmos resulta no tamanho médio das partículas em cada solução. Para que as amostras fossem classificadas como microemulsões foi necessário que as mesmas apresentassem tamanho de partícula entre 10 - 300 nm, como mostrado na Tabela 1.

Figura 15 – Equipamento ZetaPlus



FONTE: SOUZA, 2013.

As amostras de microemulsões foram analisadas no Laboratório de Tensoativos na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

5.4 Estudo reológico

Para o estudo reológico das microemulsões, foram realizados ensaios utilizando o Reômetro Brookfield LV DVIII Ultra (Figura 16) com spindle CPE52. O reômetro foi acoplado a um banho termostático e a um computador, controlados pelo software Rheocalc 32, o qual permite mensurar a viscosidade das microemulsões no intervalo de 40 a 70 °C, variando a cada 10 °C, com precisão de 1 °C, fornecendo os valores da viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de deformação. As medidas foram feitas automaticamente a cada temperatura, variando apenas a velocidade de rotação, na faixa de rotação de 1 a 90 rpm.

Figura 16 – Equipamento Brookfield LVDVIII+Ultra acoplado a banho termostático e computador.



FONTE: AUTORA, 2017.

A partir das medições realizadas, os fluidos são classificados mediante o comportamento reológico observado, isto é, a partir das relações entre tensão de cisalhamento, viscosidade e taxa de deformação.

5.5 Teste de remoção

O teste tem como finalidade simular a operação de remoção do fluido de perfuração das paredes do poço utilizando um colchão lavador. Inicialmente, 200 mL da microemulsão foi aquecida, sob agitação, até a temperatura de 88°C. Paralelamente, o fluido de perfuração não-aquoso foi homogeneizado por cerca de 15 minutos. Em seguida, foi adicionado cerca de 2 a 4 mL do fluido de perfuração para o béquer do ensaio, de modo a cobrir toda a superfície da janela de visualização, formando um filme uniforme de reboco. Por fim, verteu-se o sistema

microemulsionado no béquer do ensaio no lado oposto ao da janela de visualização para manter o filme íntegro (Figura 17).

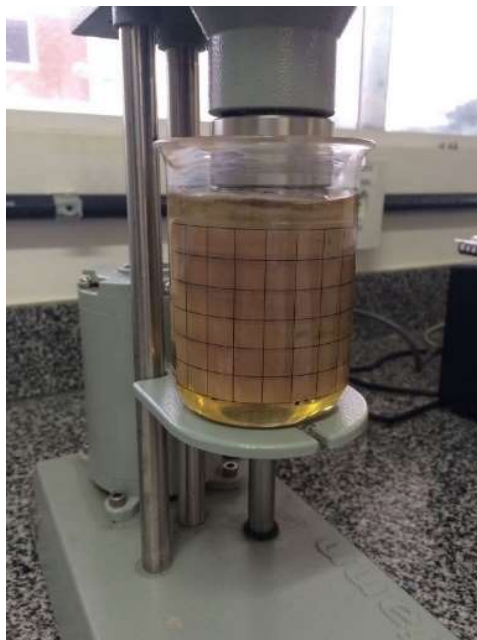
Figura 17 – Metodologia de verter o colchão lavador no béquer para o ensaio de remoção



FONTE: AUTORA, 2017.

A remoção é simulada no viscosímetro Fann 35 (Figura 18). O teste tem duração máxima de 10 minutos, entretanto, pode ser finalizado antes, caso toda a janela de visualização esteja limpa. Por fim, é calculada a porcentagem da área limpa em relação à área total da janela de visualização, obtendo, portanto, o valor da eficiência de remoção do colchão (Equação 7). Este procedimento é realizado de acordo com o PROCELAB (CAMPOS, 2009).

Figura 18 – Metodologia de simulação da remoção do reboco nas paredes do poço em escala laboratorial (PROCELAB)



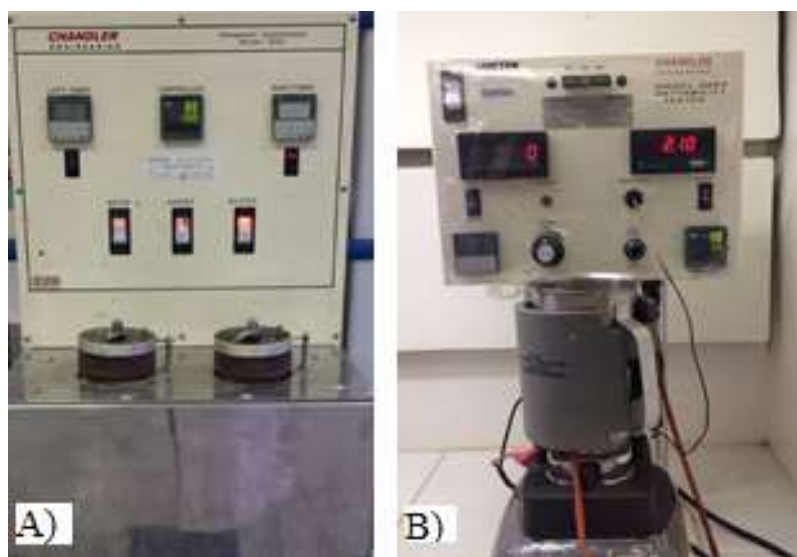
FONTE: AUTORA, 2017.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{\text{Área de remoção}}{66 \text{ cm}^2} \times 100 \quad (7)$$

5.6 Teste da inversão de molhabilidade

O teste de inversão da molhabilidade também segue a metodologia proposta pelo PROCELAB (CAMPOS, 2009). Os colchões lavadores à base de microemulsão, juntamente com o fluido de perfuração foram pré-condicionados em um consistômetro atmosférico e, posteriormente, levados ao aparelho Wettability Test de inversão de molhabilidade. No Wettability Test (Figura 19), a análise de inversão é medida através da condutividade elétrica fornecida pela titulação do colchão lavador no fluido perfuração.

Figura 19 – A) Consistômetro atmosférico; B) Equipamento Wettability Tester



FONTE: AUTORA, 2017.

O teste foi realizado através da medição de condutividade elétrica, uma vez que quando ocorre a transição da emulsão A/O para O/A, o meio conduz uma carga elétrica semelhante à da água. A medida que o fluido inverte a molhabilidade da fase oleosa contínua para fase aquosa, o dispositivo mede a atividade elétrica e o medidor exibe a molhabilidade “aparente” (Equação 8). A titulação é contínua até que o medidor da condutividade elétrica apresente um valor estável maior do que 1 (CHRISTIAN et al. 2009).

$$\text{Molhabilidade aparente} = \frac{\text{volume da microemulsão}}{\text{volume da microemulsão} + \text{volume do FP}} \quad (8)$$

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Cimentos (LABCIM) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

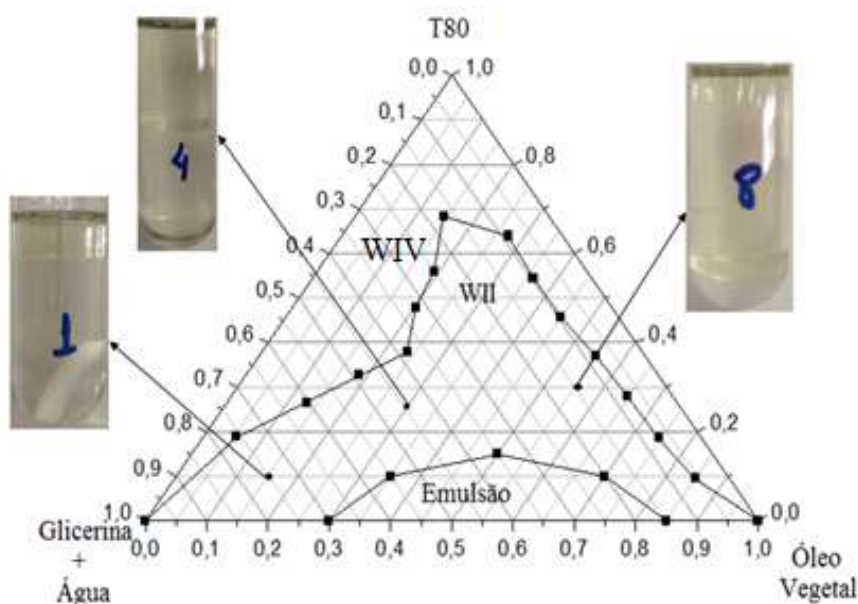
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Diagrama de fases

Para construção dos diagramas de fases foram utilizados os seguintes componentes: glicerina, como fase aquosa; óleo vegetal, como fase oleosa; T80 e N150, como tensoativos não-iônicos. A glicerina, derivada do processo de tratamento do biodiesel, é um líquido oleoso e incolor, com solubilidade em água e álcool, e insolúvel em hidrocarbonetos (MENDES e SERRA, 2012). Portanto, visando aumentar a solubilidade da glicerina, foi utilizada água na proporção de 1:1.

O diagrama de fases ternário construído para o sistema T80, FA e FO está mostrado na Figura 20. Neste sistema, foram observadas regiões de emulsão, Winsor II e Winsor WIV.

Figura 20 – Diagrama ternário referente ao sistema utilizando o T80 como tensoativo

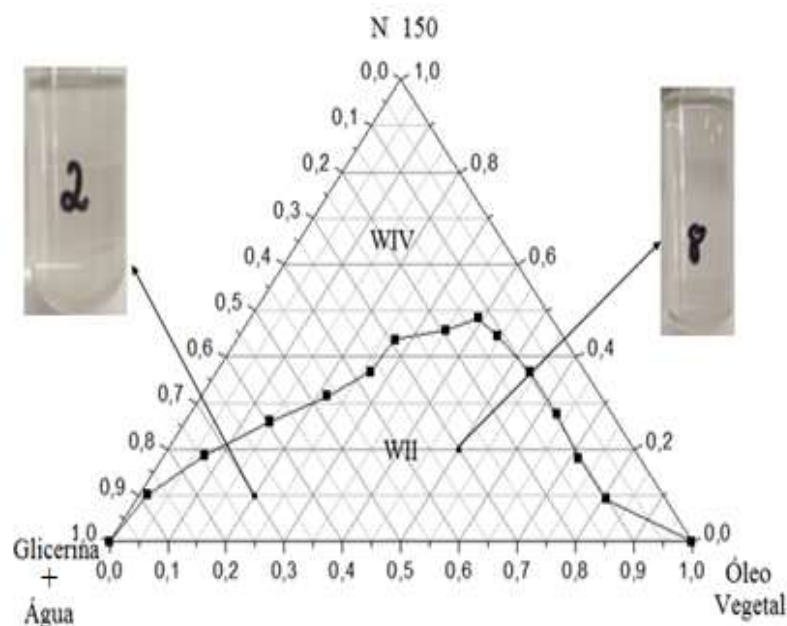


FONTE: AUTORA, 2016.

A emulsão é caracterizada por uma fase líquida branca, formada pela presença de baixas concentrações de tensoativo, isto é, a quantidade de tensoativo não foi suficiente para a solubilização dos líquidos imiscíveis (água e óleo) presentes, consequentemente, ocorreu o aparecimento da região de emulsão. Observou-se na Figura 20 que a quantidade máxima de tensoativo utilizada (região de emulsão) foi de, aproximadamente, 15% em massa.

No diagrama mostrado na Figura 21, foi utilizado o tensoativo N150 e foram observadas duas diferentes regiões denominadas de Winsor II e Winsor IV.

Figura 21 – Diagrama ternário referente ao sistema utilizando N150 como tensoativo



FONTE: AUTORA, 2016.

Verifica-se, a partir das Figuras 20 e 21, que o diagrama com o N150 obteve maior região de microemulsão do tipo Winsor IV, isto ocorreu devido a estrutura molecular do tensoativo. O tween 80 apresenta, na parte hidrofóbica, ramificações que impedem maior solubilização do tensoativo com o óleo vegetal do sistema, diferentemente do N150 que possui uma estrutura mais organizada, com menor impedimento estérico em sua molécula, o qual proporciona maior interação com a fase oleosa e, conseqüentemente, maior região de microemulsão (WIV).

6.2 Seleção das microemulsões

Segundo Zanten et al. (2010), as melhores microemulsões para serem aplicadas como fluidos de limpeza e inversão da molhabilidade de poços, é a microemulsão do tipo WIV. Portanto, nos diagramas das Figuras 20 e 21, foram escolhidos dois pontos dentro da região de microemulsão (WIV), para serem realizados os testes de caracterização, o estudo reológico e os testes de remoção e inversão da molhabilidade. Na Tabela 3, estão apresentadas as frações mássicas de cada ponto selecionado, sendo fase oleosa (f_{FO}), tensoativo (f_T) e fase aquosa (f_{FA}).

Tabela 3 – Microemulsões selecionadas com suas respectivas frações mássicas

Sistemas	Pontos	f _{FO}	f _T	f _{FA}
Óleo vegetal, T80, Glicerina + água	Colchão 1	40	55	5
	Colchão 2	50	45	5
Óleo vegetal, N150, Glicerina + água	Colchão 4	40	55	5
	Colchão 5	50	45	5

FONTE: AUTORA, 2017.

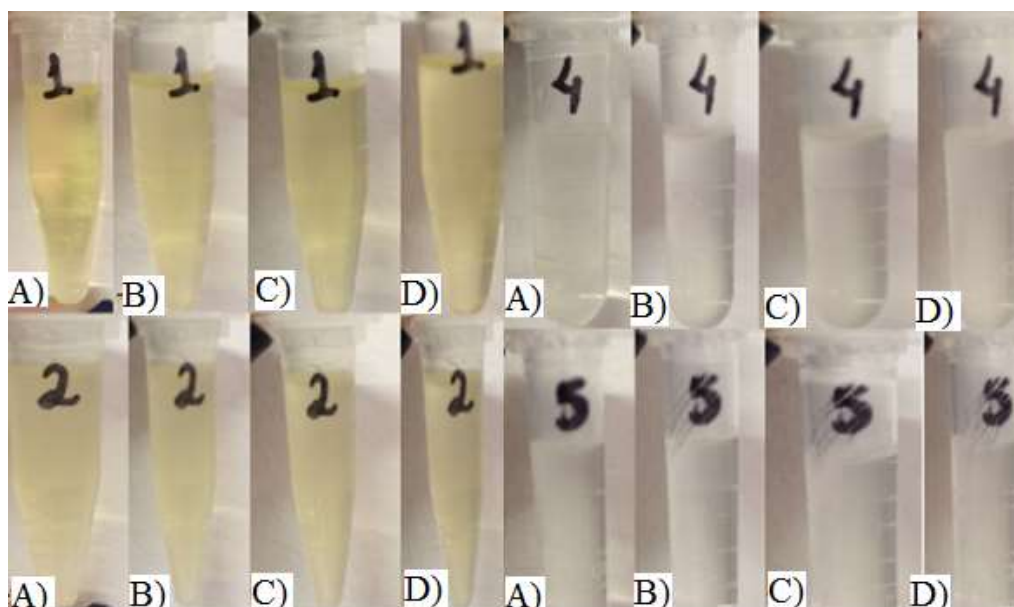
6.3 Caracterização das microemulsões

6.3.1 Teste de estabilidade das microemulsões

O teste da centrífuga foi utilizado com objetivo de determinar se as microemulsões permanecem estáveis com o aumento da força da gravidade. As amostras foram submetidas à diferentes velocidades de rotação da centrífuga, podendo verificar, assim, se as mesmas apresentam sinais de instabilidade, no caso, separação das fases (NEVES, 2013).

Na Figura 22, foi possível verificar que as amostras 1, 2, 4 e 5, escolhidas para serem aplicadas como colchões lavadores, não apresentaram instabilidades nos sistemas, como separação de fases, sendo característico de sistemas microemulsionados.

Figura 22 - Amostras submetidas à diferentes rotações: A) sem agitação; B) 5000 rpm; C) 10000 rpm; D) 14500 rpm



FONTE: AUTORA, 2017.

6.3.2 Diâmetro de partícula e índice de polidispersão

Com os valores do diâmetro de gotícula, é possível determinar o tamanho das micelas presentes nos sistemas microemulsionados. Segundo Rodrigues (2016), o índice de polidispersão é um parâmetro utilizado para determinar se os tamanhos das partículas no sistema são semelhantes.

Os resultados obtidos para as diferentes amostras de colchão lavador produzidos podem ser verificados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos do tamanho de partícula

Amostras	Tamanho da Partícula Diâmetro efetivo (nm)	Índice de Polidispersão
Colchão 1	122,3	0,574
Colchão 2	124,2	0,572
Colchão 4	114,0	0,544
Colchão 5	129,5	0,591

FONTE: AUTORA, 2017.

Segundo diferentes autores, o tamanho médio das partículas microemulsionadas variam de 10 a 300 nm (DALTIM, 2011; DAMASCENO et al. 2011; ROSSI et al. 2007). Com isso, analisando os valores mostrados na Tabela 5, as amostras selecionadas para serem utilizadas como colchão lavador são caracterizadas como microemulsões.

Analisando os valores de índice de polidispersão, mostrados na Tabela 5, têm-se que as amostras apresentaram heterogeneidade do diâmetro das partículas encontradas, pois segundo Souza et al. (2012), valores inferiores a 0,2 indicam a homogeneidade da distribuição dos diâmetros das partículas.

6.4 Estudo reológico

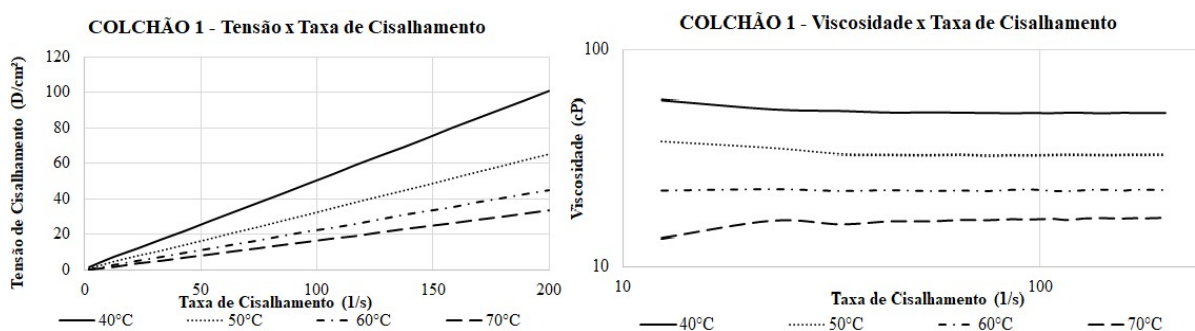
Os fluidos podem ser classificados como newtonianos e não-newtonianos. A maioria dos fluidos utilizados na indústria petrolífera são fluidos não newtonianos, uma vez que os mesmos apresentem características viscoelásticas, dependendo da taxa de cisalhamento ao qual são submetidos. Em aplicações como o colchão lavador, o fluido deve apresentar comportamento

newtoniano, para que no processo sua viscosidade seja constante com relação a taxa de cisalhamento ao longo da operação (PINHEIRO, 2013).

Segundo Gordon et al. (2008), a eficácia de um sistema de fluido lavador depende tanto das propriedades reológicas do fluido que está sendo deslocado (fluido de perfuração S/OBM), quanto do fluido deslocante (colchão). Sistemas microemulsionados estão sendo utilizados como colchão lavador, entretanto, o principal requisito do produto é que o mesmo apresente viscosidade estável com a temperatura.

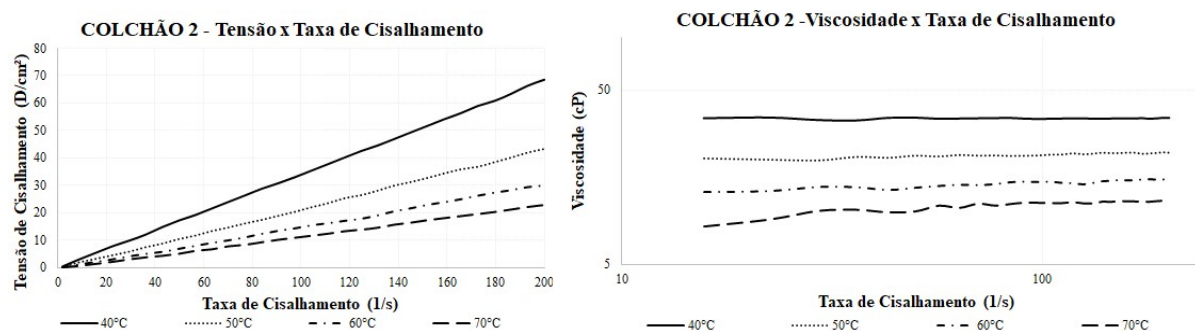
A temperatura é uma variável importante que afeta o comportamento dos sistemas que possuem moléculas de tensoativo em sua composição, portanto, a temperatura influencia na viscosidade das microemulsões. Na utilização de tensoativos não-iônicos, a interação da parte polar do tensoativo com a água diminui com o aumento da temperatura (QUINTERO et al. 2011). Com isso, analisando as curvas de viscosidade (Figuras 23 a 26), observou-se que a viscosidade permanece constante com o aumento da taxa de cisalhamento, contudo, diminui com o aumento da temperatura, ou seja, com a elevação da quantidade de calor no meio ocorre o movimento desordenado das moléculas, que aumenta a distância entre as micelas adjacentes, diminuindo o volume das micelas e, conseqüentemente, diminuindo sua viscosidade.

Figura 23 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 1



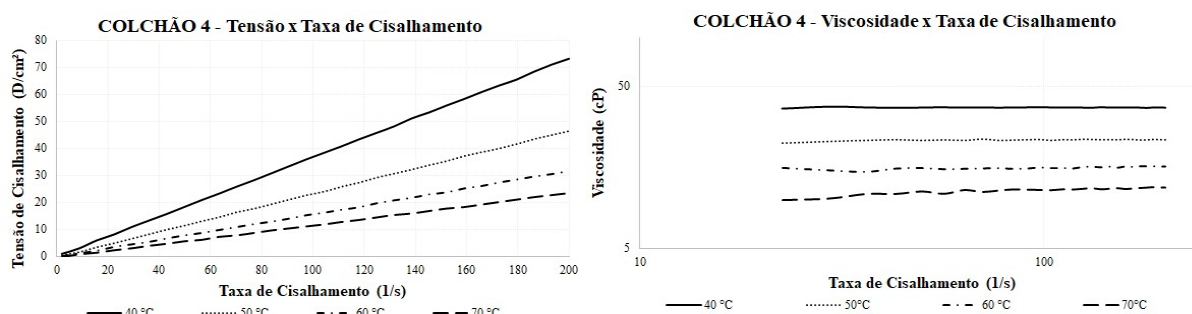
FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 24 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 2



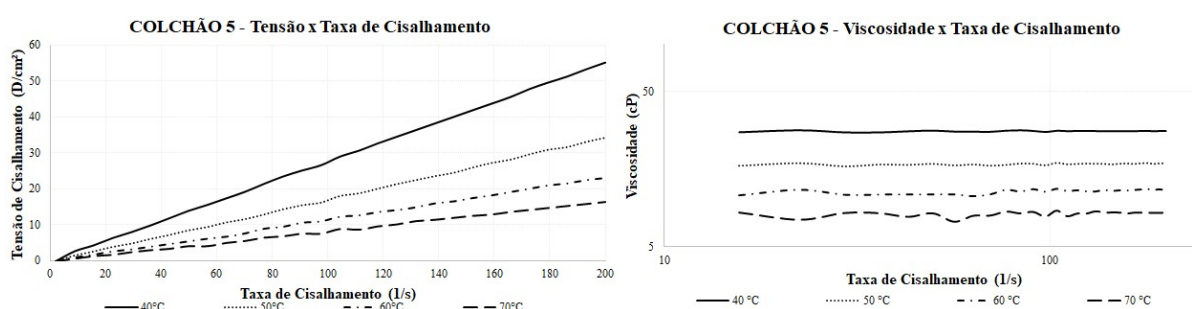
FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 25 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 4



FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 26 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 5

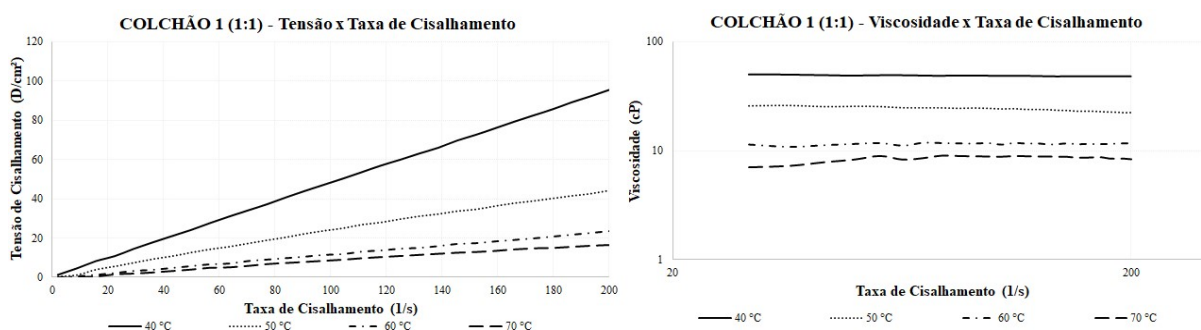


FONTE: AUTORA, 2017.

Na análise do comportamento reológico das microemulsões (Figuras 23 a 26) foi possível observar que as mesmas apresentaram comportamento newtoniano. Isto é, as curvas possuem uma linearidade em relação a tensão e taxa de cisalhamento, não necessitando de uma tensão inicial para o escoamento do fluido. Além disso, as viscosidades dos fluidos permaneceram, aproximadamente, constantes com o aumento da taxa de deformação. Portanto, as amostras puras satisfizeram um dos requisitos para serem aplicados como colchões lavadores.

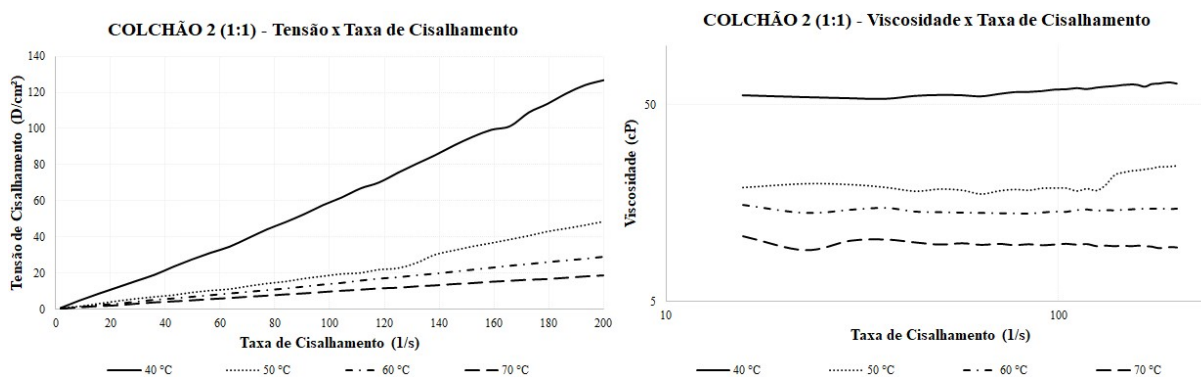
Segundo as metodologias adotadas por Carrasquillas et.al. (2012) e See et.al. (2011), nos testes de simulação de remoção do reboco nas superfícies das paredes do poço, foram adotadas diluições dos sistemas microemulsionados em 1:10 (10% v/v) e 1:20 (5% v/v), respectivamente. Baseado nestes procedimentos, também foram realizadas análises reológicas, remoção do reboco e inversão da molhabilidade utilizando as microemulsões diluídas em 1:1. Nas Figuras de 27-30 é possível verificar o comportamento reológico das microemulsões diluídas.

Figura 27 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 1 (1:1)



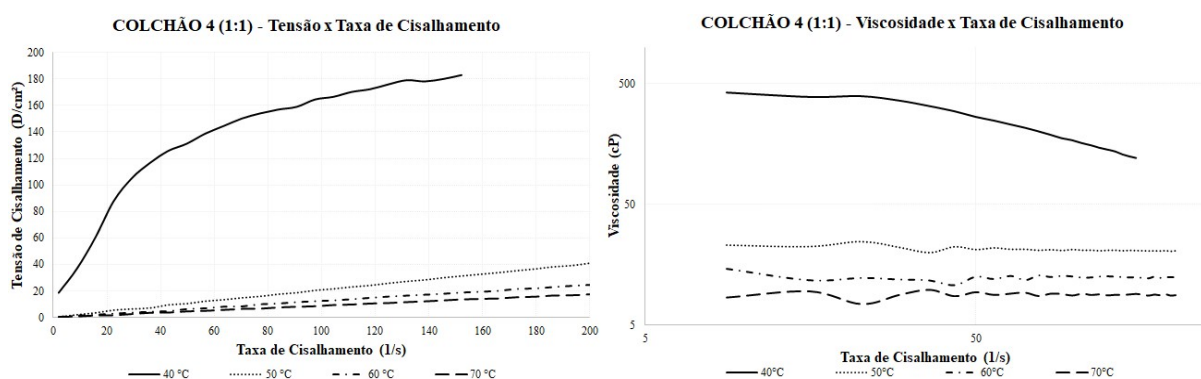
FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 28 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 2 (1:1)



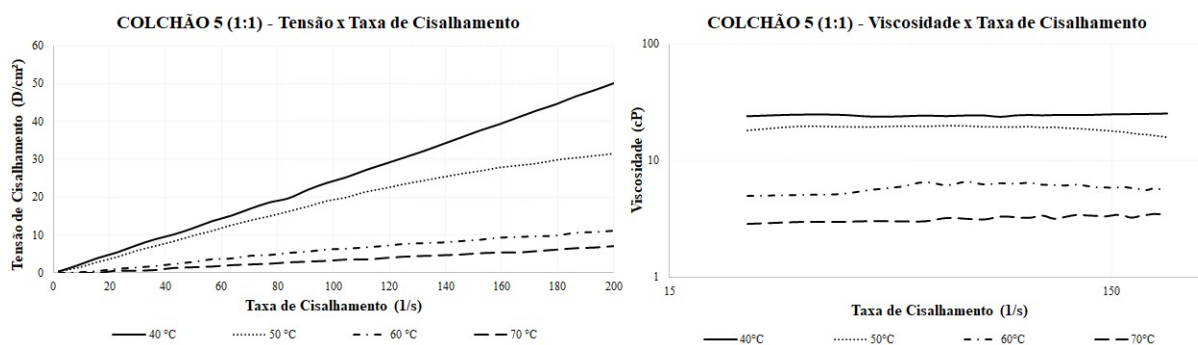
FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 29 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 4 (1:1)



FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 30 – Comportamento reológico da microemulsão utilizada como colchão lavador 5 (1:1)



FONTE: AUTORA, 2017.

Segundo Anton e Vandamme (2011) e Neves (2013), as microemulsões, quando diluídas, perdem sua estabilidade, devido à quantidade insuficiente de tensoativo para garantir que as mesmas apresentem baixas tensões interfaciais, ou seja, deixam de ser consideradas como microemulsões. Analisando as Figuras 27 a 30, nos quais as microemulsões foram diluídas (1:1), os fluidos apresentaram comportamento newtoniano exceto o colchão 4, que na temperatura de 40°C apresentou comportamento de fluido não-newtoniano. Porém, sabendo que a temperatura utilizada no processo de cimentação é acima de 50°C, tem-se que o colchão 4 diluído pode ser aplicada como fluido de limpeza, uma vez que apresenta comportamento newtoniano em temperaturas de cimentação.

6.5 Remoção do filme do fluido

A remoção do filme formado pelo fluido de perfuração base óleo, impregnado nas paredes do béquer, foi realizada utilizando os fluidos microemulsionados caracterizados neste trabalho. Os resultados mostraram que, tanto os colchões lavadores puros quanto diluídos, apresentaram eficiência máxima de remoção na faixa de 50 a 420 s (7 min).

Os resultados estão apresentados na Tabela 5 e podem ser verificados nas Figuras 31 a 34.

Tabela 5 – Eficiência de remoção dos colchões lavadores puros e diluídos

Sistemas	Tipo	% Remoção	Tempo de remoção
Colchão 1	Puro	100%	1 min 43 s
	Diluído	100%	6 min 35 s
Colchão 2	Puro	100%	1 min 44 s
	Diluído	100%	3 min 27 s
Colchão 4	Puro	100%	2 min 34 s
	Diluído	100%	1 min 29 s
Colchão 5	Puro	100%	54 s
	Diluído	100%	51 s

FONTE: AUTORA, 2017.

Analisando os resultados da Tabela 5, foi possível verificar que o tempo de remoção do filme de fluido de perfuração utilizando os colchões 4 e 5 diluídos foram menores quando comparados com os mesmos puros, isto é explicado devido a estrutura molecular do tensoativo N150. Os colchões escolhidos possuem menor porcentagem de fase aquosa, portanto, quando os colchões 4 e 5 foram diluídos, a parte hidrofílica do tensoativo auxiliou na solubilização, enquanto que a parte hidrofóbica ficou mais disponível e, como o N150 possui menor impedimento estérico, interagiu quimicamente com o fluido não-aquoso com maior rapidez, ocasionando assim, uma remoção em menos tempo.

Figura 31 – Eficiência de remoção do colchão 1: puro, A) início B) final; diluído, C) início D) final



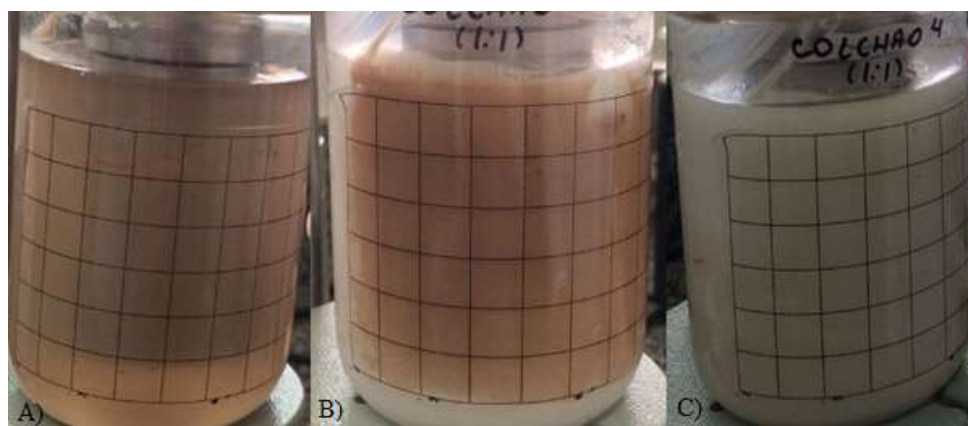
FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 32 – Eficiência de remoção do colchão 2: puro, A) após 24s B) final; diluído, C) início D) final



FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 33 – Eficiência de remoção do colchão 4: puro, A) final; diluído, B) início C) final



FONTE: AUTORA, 2017.

Figura 34 – Eficiência de remoção do colchão 5: puro, A) início B) final; diluído, C) início D) final



FONTE: AUTORA, 2017.

6.6 Inversão da molhabilidade

Segundo Darugar et al. (2010), para que ocorra a inversão da molhabilidade do fluido de perfuração (A/O), é necessário a adição contínua de um líquido a base água que contenha tensoativo no meio. Baseado nisso, neste trabalho foram utilizados sistemas microemulsionados, puros e diluídos, com frações mássicas de fase aquosa de 5%.

Inicialmente, foram realizadas as análises das microemulsões puras, entretanto, não foi verificado a presença de condutividade elétrica no meio. Isto ocorreu devido à baixa quantidade da fase aquosa nas amostras. Contudo, estes resultados estão de acordo com o proposto por Brege et al. (2012), no qual explicita que a aplicação de microemulsão não garante eficiência de tornar a superfície molhável à água.

As microemulsões diluídas (1:1) apresentaram condutividade elétrica suficiente para inverter a molhabilidade do fluido de perfuração, ou seja, obtiveram valores maiores ou iguais a 1. Na Figura 35 pode-se verificar o aspecto de um fluido que obteve sua molhabilidade invertida para O/A.

Figura 35 – Fluido de perfuração após mistura com microemulsão diluída



FONTE: AUTORA, 2017.

Por fim, foi possível calcular a molhabilidade aparente dada pela razão entre o volume gasto de microemulsão pela soma do volume gasto e da quantidade de fluido de perfuração utilizado no teste (Equação 8).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6. Para porcentagens acima de 50%, é necessário que a diluição seja em maior proporção, ou, em certos casos, seja necessário a utilização de outro sistema, para ser utilizado neste teste (CAMPOS, 2009).

Tabela 6 – Inversão da molhabilidade

AMOSTRAS	Tipo	Inversão	Volume gasto	Molhabilidade aparente
COLCHÃO 1	Puro	Não inverteu	-	-
	Diluído	Inverteu	50 mL	20 %
COLCHÃO 2	Puro	Não inverteu	-	-
	Diluído	Inverteu	30	13 %
COLCHÃO 4	Puro	Não inverteu	-	-
	Diluído	Inverteu	200	50 %
COLCHÃO 5	Puro	Não inverteu	-	-
	Diluído	Inverteu	170	46 %

FONTE: AUTORA, 2017.

7 CONCLUSÃO

As conclusões obtidas neste trabalho foram:

- Os diagramas ternários utilizando diferentes tensoativos não-iônicos, óleo vegetal e solução de glicerina apresentaram diferentes regiões de microemulsão, classificadas como emulsão e Winsor: WII e WIV; As amostras escolhidas estavam dentro das regiões de WIV.
- As microemulsões apresentaram estabilidade, devido a não separação das fases durante altas velocidades de rotação;
- As microemulsões apresentaram diâmetros das gotículas dentro do estabelecido por alguns autores (100-300 nm). Com isso, as amostras puderam ser classificadas como microemulsões;
- Os fluidos de microemulsão puros e diluídos apresentaram comportamento newtoniano em toda a faixa de temperatura e acima de 50°C, respectivamente.
- Todas as amostras estudadas mostraram ser eficientes na operação de limpeza do filme de fluido de perfuração não-aquoso em menos de 10 minutos;
- Na análise de inversão da molhabilidade, apenas os colchões diluídos apresentaram condutividade elétrica, isto é, conseguiram inverter a A/O (molhável a óleo) para O/A (molhável a água), devido ao aumento da porcentagem de água no meio
- Por fim, conclui-se que os sistemas microemulsionados diluídos podem ser aplicados como colchões lavadores, uma vez que apresentam comportamento newtoniano, elevada eficiência de remoção e inversão da molhabilidade, isto é, a operação de cimentação será mais eficiente, uma vez que, utilizando estes produtos, é possível a total limpeza das superfícies do poço, evitando que ocorra a contaminação da pasta de cimento pela presença de fluidos de perfuração no meio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDU, A.; FONSECA, B.; NACCAHE, M. F.; MENDES, P. R. S. **Influência dos parâmetros reológicos na eficiência de deslocamento de fluidos**. VI Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás, ENAHPE, GO, 2015.

ALBUQUERQUE, M. L.; LEAL, R. A. V. L. **Deslocamento de fluidos newtonianos em poços de petróleo horizontais não retilíneos**. Curso de Engenharia Mecânica, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ALLEN JR., L. V. **Introdução à farmácia de Remington**, Porto Alegre: Artmed, 2016.

AMORIM, L. V.; NASCIMENTO, R. C. A. M; LIRA, D. S.; MAGALHÃES, J. **Evaluation of the behavior of biodegradable lubricants in the differential sticking coefficient of water based drilling fluids**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v.5, n.4, p. 197-207, 2011.

ANTON, N.; VANDAMME, T. F. **Nano-emulsions and Microemulsions: Clarifications of the Critical Differences**. Pharm Res, v. 28, p.978–985, 2011.

BELEM, F. A. T. **Operador de sonda de perfuração – cimentação**. Petrobras, CEFET-RN, Mossoró, 2008.

BREGE, J.; SHERBENY, W. E.; QUINTERO, L.; JONES, T. **Using microemulsion technology to remove oil-based mud in wellbore displacement and remediation applications**. SPE 150237, Cairo, Egypt, 2012.

BISHOP, M.; MORAN, L.; STEPHENS, M.; RENEAU, W. **A robust, field friendly, cement spacer system**. AADE-08-DF-HO-07, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H; GRAY, G. **Fluidos de perfuração e completação: composição e propriedades** 1ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CAMPOS, G. **Procelab – Procedimentos e métodos de laboratório destinados à cimentação de poços de Petróleo**, 2009.

CARRASQUILLA, J.; GUILLOT, D.; ALI, S. A.; NGUYEN, C. **Microemulsion technology for synthetic-based mud removal in well cementing operations**. SPE 156313, Texas, USA, June 20-21, 2012.

CHRISTIAN, C. F., ELLIS, D. R., BREGE, J. J., QUINTERO, L.; CLARK, D. E. **The development of an effective watter-wetting cement spacer for the displacement of non-aqueous fluids (NAF)**. AADE-NTC-06-01, New Orleans, LA., March 31-April 2, 2009.

CURBELO, F.D.S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. **Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, p. 9-18, 2011.

DARUGAR, Q.; QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C. F.; ELLIS, D. R. **Fluorescence microscopy: a technique to study and evaluate spacer fluids for wettability inversion**. AADE-10-DF-HO-51, Houston, Texas, April 6-7, 2010.

DARUGAR, Q. A.; WITTHAYAPANYANON, A.; BREGE, J. J. **Mesophase chemistry for enhanced cleaning of oil-based sediments**. AADE-12-FTCE-55, Houston, Texas, April 10-11, 2012.

FINK, J. K. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids**. Elsevier, ed.1, 2012.

GOEL, V.; MORGAN, R.; SODHI, T. **The HP/HT rheology evaluation of spacers**. AADE-14-FTCE-48, Houston, Texas, April 15-16, 2014.

GRIFFIN, W. C. **Classification of Surface-Active Agents by HLB**. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1 (5): 311-26, 1949.

GORDON, C.; LEWIS, S.; TONMYKAYAKUL, P. **Rheological properties of cement spacer: mixture effects**. AADE-08-DF-HO-09, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

LABARCA, R. A.; GUABLOCHE, J. C. **New spacers in Latin America**. SPE 23733, Venezuela, March 8-11, 1992.

LI, L.; ALEGRIA, A.; DOAN, A. A.; KELLUM, M. G. **A novel spacer system to prevent lost circulation in cementing applications**. AADE-16-FTCE-13, Houston, Texas, April 12-13, 2016.

LIMA, F. M. **Desenvolvimento de sistemas de colchões para aplicação em poços perfurados com fluidos de perfuração não aquosos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MCCLURE, J.; KHALFALLAH, I.; TAOUTAOU, S.; BERMEA, J. A. V.; KEFI, S. **New cement spacer chemistry enhances removal of nonaqueous drilling fluid**. Technology Update: JPT, p. 32-15, 2014.

MCDONALD, M.; LI, X.; LIM, B. **A formulated silicate-based preflush & spacer for improved wellbore cleaning and wetting**. AADE-14-FTCE-55, Houston, Texas, April 15-16, 2014.

MEDEIROS, R. C. A.; AMORIM, L. V., SANTANA, L. N. L. **Avaliação de lubrificantes em fluidos de perfuração base água**. XV Congresso de Águas Profundas, Natal, 2008.

MENDES, D. B., SERRA, J. C. V. **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v.13, n. 20, p. 01-XX, 2012.

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. Dissertação de Mestrado, PPFCE, Ribeirão Preto, SP, 2006.

NEVES, J. K. O. **Desenvolvimento e caracterização de microemulsões antimicrobianas e anti-inflamatórias contendo óleo de copaíba (*Copaifera multijuga*)**. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual da Paraíba, PPGP, 2013.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos**. Química Nova, v. 27, n.1, p. 131-138, 2004.

PERNITES, R.; KHAMMAR, M.; SANTRA, A. **Robust spacer system for water and oil based mud**. SPE-174005-MS, Callifornia, USA, April 27-30, 2015.

PIETRANGELI, G.; QUINTERO, L. **Enhanced oil solubilization using microemulsion with linkers**. SPE-164131, The Woodlands, Texas, USA, April 8-10, 2013.

PINHEIRO, F. S. H. T. **Desenvolvimento de misturas ternárias para remoção de reboco de fluido de perfuração sintético**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2013.

QUINTERO, L.; JONES, T.; CLARK, D. E.; TORRES, C.; CHRISTIAN, C. **Single-phase microemulsion technology for cleaning oil or synthetic-based mud**. AADE-07-NTCE-18, Houston, Texas, April 10-12, 2007.

QUINTERO, L.; CHRISTIAN, C.; HALLIDAY, W.; WHITE, C.; DEAN, D.; COURTNEY, G. **New spacer technology for cleaning and water wetting of casing and riser**. AADE-08-DF-HO-01, Houston, Texas, April 8-9, 2008.

QUINTERO, L.; JONES, T. A.; PIETRANGELI, G. **Phase boundaries of microemulsion systems help to increase productivity**. SPE 144209, Noordwijk, The Netherland, June 7-10, 2011.

QUINTERO, L.; PASSANHA, W. D.; AUBRY, E.; POITRENAUD, H. **Advanced microemulsion cleaner fluid applications in deepwater wells**. OTC-26344-MS, Rio de Janeiro, Brazil, October 27-29, 2015.

RENPU, W. **Engenharia de completção de poços** 3ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

RODRIGUES, D. V. **Aplicação de microemulsão como colchão lavador de fluido não aquoso**. Monografia de graduação, UFRN, Natal, RN, 2016.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 1ª Ed., New York: Interscience Publication, 1978.

ROSSI, C. G. F. T; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 5, n. 1-2, p. 73-85, 2006

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR , v. 26, n. 1-2, p. 45-66, 2007.

SANTOS, M. B. **Perfuração de poços de petróleo: fluidos de perfuração**. Bolsista de valor: revista de divulgação do projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v.2, n.1, p- 121-127, 2012.

SEE, C. H.; SAPHANUCHART, W.; NADARAJAN, S.; LIM, C. N. **Nanoemulsion for non-aqueous mud removal in wellbore**. SPE 149088, Al-Khobar, Saudi Arabia, May 15-18, 2011.

SHIROMA, P. H. **Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Bentonita e CMC: Influência da Concentração do NaCl**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2012.

SOARES, A. P. J. **Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, RN, 2012.

SOUZA, P. M. S.; LOBO, F. A.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. **Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-e-caprolactona contendo o herbicida atrazina**. Revista Química Nova, v. 35, n. 1, São Paulo, 2012.

SOUZA, T. T. C. **Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, RN, 2013.




THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

WINSOR, P. A. **Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds**. Chemical Review, v. 68, n. 1, 1968.

ZANTEN, R. V.; LAWRENCE, B.; HENZLER, S. **Using surfactant nanotechnology to engineer displacement packages for cementing operations**. IADC/SPE 127885, New Orleans, Louisiana, USA, 2010.

9 ANEXO

Os resultados deste trabalho foram patenteados através do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) com o título “COLCHÃO LAVADOR A BASE DE MICROEMULSÃO COMPOSTO POR ÓLEO DE PINHO, TENSOATIVO NÃO IÔNICO (NONILFENOL-POLIETOXILADO - 15EO) E SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA”, Nº BR 10 2017 005165 0, data de depósito: 14/03/2017.




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
REITORIA
AGÊNCIA UFPB DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
NÚCLEO DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA – REDE NIT-NE

DECLARAÇÃO - Nº 135


Declaro para fins comprobatórios que os inventores **FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO (875.996.514-20)**, **ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA (052.277.907-79)**, **ELAYNE ANDRADE ARAÚJO (100.866.084-10)**, **EDSON DE ANDRADE ARAÚJO (059.450.594-12)**, **JÚLIO CEZAR DE OLIVEIRA FREITAS (009.572.454-08)** e **EVANICE MEDEIROS DE PAIVA (086.082.004-14)** deram entrada, neste Núcleo de Inovação Tecnológica – NIT, ao processo de pedido de PATENTE DE INVENÇÃO denominado “COLCHÃO LAVADOR A BASE DE MICROEMULSÃO COMPOSTO POR ÓLEO DE PINHO, TENSOATIVO NÃO IÔNICO (NONILFENOLPOLIETOXILADO - 15EO) E SOLUÇÃO AQUOSA DE GLICERINA” o qual já foi depositado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) no dia 14/03/2017 e recebeu a numeração definitiva (BR102017005165-0), estando o mesmo sob **SIGILO** de 18 meses conforme a Lei Nº 9.279/96.

João Pessoa – PB, 08 de novembro de 2017.



Dr. Cleverton Rodrigues Fernandes
Dir. de Propriedade Intelectual
INOVA UFPB / SIAPE Nº 3555527

Cidade Universitária – Campus I – Prédio da Reitoria, 5º Andar.
CEP: 58.051-900. E-mail: inova@reitoria.ufpb.br - Fone: (83) 3216.7558



NIT - UFPB